מודלים של נוזל הגז
תגובת טרנססטריפיקציה
לייצר ביודיזל

SHIN TIEN HOH

עבודת גמר שהוגשה בהתאם לדרישות התואר של
דוקטור לפילוסופיה בהנדסת כימיה וחומרים
אוניברסיטת אוקלנד

2013

תַקצִיר

טכנולוגיית התהליך הנפוצה ביותר לייצור ביו-דיזל היא הבסיס-
תגובת טרנסאסטריפיקציה מזרזת של נוזל-נוזל. בשל אי-התערבות בין ה
מגיבים -אלכוהול (בדרך כלל מתנול) ומקור טריגליצרידים (שמן צמחי מזוכך או
שומן מן החי), תגובה זו איטית ומוגבלת על ידי העברת מסה. טמפרטורת התגובה היא
מוגבל גם על ידי נקודת הרתיחה של האלכוהול 69oC)עבור מתנול). אלה הביאו בסך הכל
קצב תגובה איטי. בנוסף, קינטיקה של תגובה דווחה בעבר עבור
תגובת ההאסטריפיקציה עשויה להיות לא מדויקת עקב ההשפעות של העברת מסה. נוכחות של
השפעות העברת המונים כאלה מוערכות אך מעולם לא בודדו או נכמתו ב
ספרות לחקר ביו-דיזל.

תגובת ההאסטריפיקציה של גז-נוזל המתבצעת בכור ריסוס היא
שיטה חדשנית לייצור ביו-דיזל שפותחה על ידי Behzadi ו-Farid [1]. השיטה הזו
משתמש בסידור גז-נוזל לעיבוד ביו-דיזל לראשונה בחקר ביו-דיזל.
התנגדויות העברת מסה מופחתות באופן משמעותי עקב שטח פנים גדול לממשק
נפח של טיפות השמן הקטנות, בעוד טמפרטורות תגובה גבוהות ניתן להשיג בגלל
הם כבר לא מוגבלים על ידי נקודת הרתיחה של האלכוהול. ככזה, עד 97 - 99%
המרה לביודיזל מושגת תוך כ-8 שניות לעומת 60דקות באמצעות א
סידור נוזל-נוזל. עם זאת, הקינטיקה של תהליך מהיר זה טרם נחקרה.

לכן, המטרה העיקרית של עבודת גמר זו היא לנתח ולדגמן את הקינטיקה של
תגובת טרנסיפיקציה של גז-נוזל בין טיפות שמן ואלכוהול אדים.

המודל המתמטי נגזר על סמך תהליך ספיגת הגז שאחריו
על ידי תגובה כימית מסדר שני. למודל יש העברת מסה ותגובה עצמאית
מונחי קינטיקה. זה מאפשר לבחון את התרומה של כל קדנציה ל-
תהליך כולל. במילים אחרות, השפעת העברת המסה על תגובת ההאסטריפיקציה יכולה
כעת להיות מבודדים ומכומתים בפעם הראשונה. בנוסף, הדגם בשילוב עם
מדידות ניסוי מאפשרות גם חישוב של קבוע קצב התגובה "האמיתי".
שאינו משלב כל אפקט של העברה המונית.

העבודה הניסיונית של תזה זו כוללת ייצור של טיפה פשוטה
כור המסוגל לייצר טיפות שמן סויה בקוטר של 500 - 400מיקרומטר. זה מקל
חקר ספיגת הגזים ואחריו תגובה כימית. שמן סויה נבחר לשימוש ב
תזה זו מכיוון שהיא חומר מזין נפוץ לייצור ביודיזל. מתנול אדים ו
-1פרופנול משמשים שניהם כאלכוהול כדי לחקור את השפעת מסיסות מגיב הגז
על התהליך הכולל. למתנול יש מסיסות נמוכה משמעותית בשמן סויה כאשר
בהשוואה ל-1-פרופנול. נתרן אלקוקסידי המתאימים משמשים כזרז הבסיס. ה
קבוע קצב תגובה "אמיתי", אנרגיית ההפעלה וקבוע Arrheniusמדווחים עבור
תגובת טרנסיפיקציה של גז-נוזל.

סימולציה של המודל מתבצעת גם כדי לחקור את השפעת הטמפרטורה, השמן
גודל טיפות, טעינת זרז ומסיסות אלכוהול על טרנסיפיקציה של גז-נוזל
תגובה הביצועים של המודל מאומתים על ידי הדמיית התנאים בתוך
כור ריסוס של Behzadi ו-Farid [2], והשוואת מדידות הניסוי שלהם של
המרת שמן לתחזיות של המודל הנוכחי. בנוסף, הדגם גם מורחב
לדמות תגובות גז-נוזל וכורים אחרים כדי להדגים את יישומו למקרים
מלבד אלו של ביו-דיזל וכורי ריסוס.

ניתן להשתמש במודל המתמטי כדי לכמת את העברת המסה והתגובה
תרומות הקינטיקה לתגובת ההאסטריפיקציה שלא הייתה בעבר
נחקר נמצא כי הן העברת המסה והן קינטיקה של התגובה תורמים ל-
תהליך טרנסיפיקציה של גז-נוזל, ומידת התרומות הללו משתנה עם
תנאי תגובה כמו טמפרטורה וריכוז זרז; PRלמעשה את האטה
מודולוס (MH). במהלך תהליך ההאסטריפיקציה של גז-נוזל, תגובת השלב הנוזלי היא
איטי מספיק כדי שהמגיב הגזי יתפזר לתוך כל טיפת הנוזל תוך כדי התגובה.
עם זאת, התנגדות הסרט הנוזל אינה זניחה. זה סיפק תובנות לגבי המהיר
תגובת טרנסיפיקציה של גז-נוזל שתהיה שימושית בהליכי הגדלה. ה
הוכח גם כי מודל מתמטי הוא רב-תכליתי וניתן ליישום עבור גז אחרים
תגובות וכורים נוזליים מלבד ליישומי ביו-דיזל וכורי ריסוס.

תודות

בראש ובראשונה, ברצוני להודות למנחה הראשי האקדמי שלי
פרופסור מוחמד פאריד והמנחה-שותף פרופסור ג'ון צ'ן. יוצא דופן שלהם
הדרכה, חזון, עצות ותמיכה אדיבה החזיקו אותי במסלול לאורך כל האתגר הזה
מַסָע. אני מסור כלפי הנדיבות שלהם בשיתוף הניסיון והמומחיות שלהם
מה שעזר לי מאוד בעבודה לקראת השלמת התזה הזו.

אני מאוד אסיר תודה על שנבחרתי כנמען של ניו זילנד הבינלאומי
מלגת מחקר לדוקטורט. תודה ל-New Zealand Educationשסיפקת לי
הפרס היוקרתי הזה. ברצוני להודות גם למיטיבי לכת של ג'יני צ'ונג
מלגת הזיכרון ומענק קרן לי, ומשרד העסקים של ניו זילנד,
חדשנות ותעסוקה על מתן סיוע כספי נוסף במהלך כהונתי
כסטודנט בינלאומי.

בשלב הבא, ברצוני להודות לצוות הטכני של האוניברסיטה: ריימונד, פיטר, פרנק,
לורה ואלן על שסיפקו לי סיוע טכני מתמשך. מסירותם ו
עבודה קשה לא תיעלם מעיניהם. אני גם רוצה להביע את הערכתי כלפי
מנהלי מחלקות: ססיליה וג'סי על שתמיד היו מועילות.

תודה מיוחדת לעמיתיי לעבודה במיוחד אלהם, רוז'יה, ג'ון, סם, שרותי
וג'אן על הידידות, ההומור והעידוד. הנוכחות שלהם הפכה את שלי
ימי האוניברסיטה צבעוניים ותוססים יותר.

לאמא שלי, לאחותי ולסבתא המנוחה, אני רוצה להודות להם על הבלתי נכשלות
אהבה ותמיכה מוסרית מתמדת בכל מה שאני עושה. לקינלנג, אדלין, רינה, מגדה, מייק
ולין, אני אסיר תודה שיש לי אותם בתור מערכת התמיכה המקומית שלי -"משפחת הקיווי" שלי.

אחרון חביב, אני רוצה להביע את תודתי הלבבית כלפי בן זוגי
Yit Singעל היותו עמוד הכוח שלי והמניע הגדול ביותר שלי. אני אסיר תודה על כך שהוא
תמיד שם בשבילי ונדיב תמיד לחלוק את חוכמתו ורעיונותיו המעשיים. תודה לך
על האמונה בי והוציאה ממני את הטוב ביותר.

תוֹכֶן הָעִנְיָנִים

Machine Translated by Google

Machine Translated by Google

רשימת דמויות

Machine Translated by Google

רשימת טבלאות

מְנוּחַ

א =מגיב גזי 'A'או אלכוהול

Ar =קבוע חוק Arrheniusלתגובות מסדר שני (m3 /mol.s)

אר' =מספר ארכימדס

א =שטח פנים ליחידת נפח נוזל (m2 /m3)

כְּמוֹ =שטח פנים (מ"ר)

ב =מגיב נוזלי 'B'או שמן

ג =ריכוז מיידי (מול/מ"ק)

ד =קוטר (מ')

d32 =קוטר ממוצע של Sauter(מ')

ד =מקדם דיפוזיה של מומס בממס (m2 /s)

ה, אי =גורם שיפור וגורם שיפור אינסופי בהתאמה

Ea =אנרגיית הפעלה (J/mol)

FFA =חומצות שומן חופשיות

ו =תדר, s-1

ז =תאוצת כבידה = 9.81 m/s2 =

HA =קבוע חוק הנרי של (Pa.m3 /mol) 'A'

אֲנִי =חוזק יוני של תמיסה (מול/מ"ק)

k1 =קבוע קצב תגובה "אמיתי" (m3 /mol.s)

k"1 =קבוע קצב תגובה "נראה לעין" (m3 /mol.s)

ק"ג =מקדם העברת מסה של סרט גז (mol/Pa.m2 .s)

kL =מקדם העברת מסה של סרט נוזלי (m/s)

קפ =מקדם גרר

ל =אורך (מ')

מ =מסת טיפה, ק"ג

MB =משקל מולקולרי של 'B'(ק"ג/קמול) 850 =ק"ג/קמול

MH =מודול הטה

MT =מונח העברה המונית = (מול.ש/מ"ק)

NA =שטף מולארי של 'A'(מול/מ"ר .s)

הרשות הפלסטינית =לחץ חלקי של (Pa) 'A'

Pdrive =לחץ נהיגה (kPa)

ר =רדיוס, מ

קבוע גז אידיאלי אוניברסלי =8.31434 J/ (מול.K) או kg.m2 /s2 .mol.K

קצב הספיגה או קצב התגובה של 'A' ו-'B' בהתאמה (מול/(m3 .s)

קבוצת אלקיל

מונח קינטיקה של התגובה = RXN (מול.ש/מ"ק)

ט טמפרטורה (K או oC)

ט זמן מגע/שהות או זמן תגובה (ים)

טיסה זמן טיסה ממוצע של טיפות נוזל (ים)

U מהירות (מ/ש)

Ut מהירות נפילה סופית (m/s)

V נפח (m3)

קצב זרימה נפחי (m3 /s)

Vb נפח טוחנת בנקודת רתיחה של 'A' (ס"מ3/מול)

VB נפח מולרי של 'B' (ס"מ3/מול) = 944 ס"מ3/מול

X המרה (%)

x מרחק מממשק גז-נוזל (מ')

ז קבוע סטוכיומטריה

אה מספר הבעלים =

אָדוֹם מספר טיפה של ריינולדס =

Rej מספר סילון ריינולדס מבוסס על קוטר הסילון =

Reo מספר ריינולדס סילון מבוסס על קוטר פיית הפתח =

מְחֻדָּשׁ" מספר ריינולדס סילון מבוסס על קוטר הטיפות =

Sc מספר שמידט =

ש מספר שרווד =

WeG שלב גז מספר וובר =

אנחנו, WeL מספר ובר שלב נוזלי =

גורם מספרי

β עצירת נוזלים או חלק מנפח הנוזל לנפח הכור

תת שכבת דיפוזיה=

צפיפות (ק"ג/מ"ק)=

צמיגות דינמית (Pa.s)=

צמיגות קינמטית = =

שכבת מערבולות דחוסה=

מתח פני השטח של שמן סויה =0.025 ק"ג לשנייה

אורך גל הפרעה, מ=

θ="מידת מערבולת"

= 1+יחס של שטח פנים מקסימלי למינימום

מנויים

A, g, G = גז/פאזה רציפה

B, l, L = שלב נוזלי/מפוזר

T=טיפה

ה אדי=

ממשק פנים=

י סילון=

מ מולקולרי=

o זרבובית פתח=

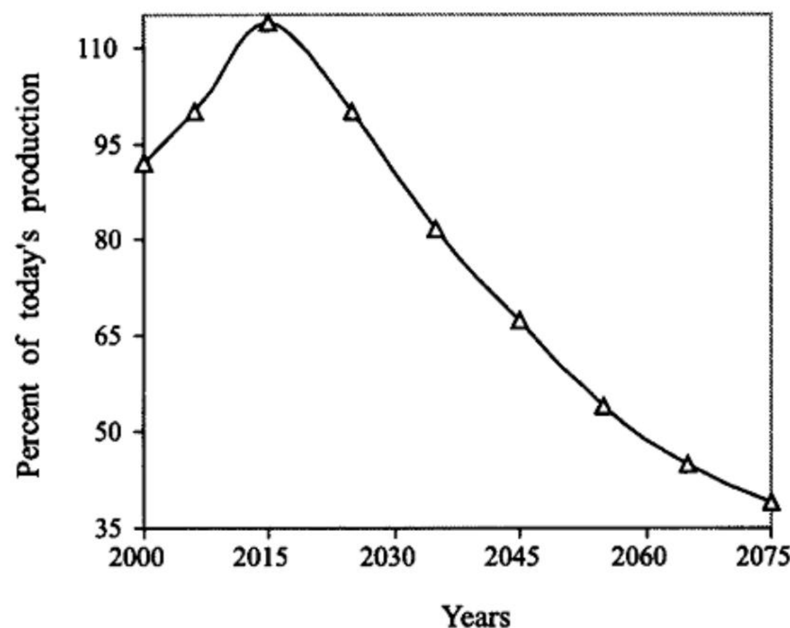
לִבחוֹר אופטימלי=

0 ראשוני=

1.מבוא

1.1רקע

אספקת האנרגיה העולמית של היום תלויה מאוד בדלקים מבוססי מאובנים כגון
שמני נפט וגז טבעי. שמני נפט גולמיים הם הדלק הנוזלי הנפוץ ביותר ו
לכן הוא גם נמצא בסכנת היציאה הגדולה ביותר .[3]יחד עם הגדלת הצריכה של
שמנים בשל ההתפתחויות המודרניות, זה רק עניין של זמן מתי הביקוש של שמנים אלה
עולה על ההיצע שלו. מדווח כי הביקוש השנתי לנפט הוא פי 4מכמות
מאגרי נפט חדשים התגלו. בנוסף, הפקת הנפט יורדת ב-5% או יותר לכל
שנה .[4]תחזית של אספקת הנפט העולמית מוצגת באיור :[3]1.1



איור :1.1הפקת נפט עולמית על בסיס שיעורי ייצור נוכחיים [3]

מספרים אלה מצביעים על כך שלא ניתן להשתמש בשמני נפט כדי להפעיל את המאה הבאה.
זה גם אינדיקציה לכך שמחירי הנפט ימשיכו לעלות הרבה לפני שיגמר ההיצע שלו. בשל
לכלכלה העולמית התלויה במידה רבה במחירי הנפט, כל עלייה משמעותית ב
המחיר יגרום לאינפלציה דרמטית של מחירי המזון ושיבושים למערכת הגלובלית של
ייצור והפצה של מזון. כתוצאה מכך, מיליוני אנשים, במיוחד מהשלישי
מדינות העולם כמעט יגוועו ברעב .[4]

*איור 1.1משוכפל מ-[3]; באדיבות ספרינגר לונדון (עיין בנספח D1)

מנקודת מבט סביבתית, השימוש בדלקים מבוססי מאובנים במאה האחרונה הותיר אחריו השפעות מזיקות לכדור הארץ. פליטת יתר של גזי חממה כמו פחמן דו חמצני משריפת דלק מאובנים הובילו לעלייה ברמות הפחמן הדו חמצני ב אטמוספירה, שנטען כי היא גורמת להתחממות כדור הארץ. מומחים קראו ים עולה רמות עקב הפשרת קרחונים באנטארקטיקה, שיטפונות בזק ומזג אוויר קיצוני כמו טיוטות או כמות גשמים גבוהה יותר כמעט מההשפעות המיידיות הרבות של ההתחממות הגלובלית [5].

1.2 אנרגיה מתחדשת

התייחסות לעובדה ששמני נפט לא יוכלו לקיים אנרגיה מתמשכת הצרכנות בעתיד הקרוב והפוטנציאל שלה להביא לכאוס כלכלי, היא חיונית חפש מקורות חלופיים שהם מתחדשים וניטרלים פחמן. אמנם זה יכול להיות כמעט בלתי אפשרי להחליף באופן מלא דלקים מאובנים כמקור הדלק הגדול ביותר, התלות בו ניתן להפחית שמן נפט. חששות גוברים לגבי טביעות הרגל הסביבתיות שנותרו מאחור על ידי שימוש בדלקים מבוססי מאובנים תרם גם לפיתוח משמעותי לעשות שימוש במקורות מתחדשים לאנרגיה. מקורות שונים של אנרגיה מתחדשת כוללים כוח מים, ביומסה, גיאותרמית, שמש, רוח, גלים וגאות [3].

טבלה 1.1 מותאמת ממהדורת יוני 2012 של BP Statistical Review of World אנרגיה [6]. יש לציין כי "אנרגיה מתחדשת" מוגדרת על ידי BP Statistical Review הדוח אינו כולל אנרגיית מים. מטבלה 1.1, צריכת אנרגיה מתחדשת ושלה התרומה לצריכת האנרגיה העולמית עלתה באופן ניכר לאחרונה עשור צריכת האנרגיה המתחדשת עלתה ב-7.062% לעומת 30.7% בלבד גידול בצריכת האנרגיה הכוללת בין 2001 ל-1102.

טבלה 1.1: צריכת אנרגיה מתחדשת גלובלית [6]

אנרגיה מתחדשת צְרִיכָה אנרגיה מתחדשת (מיליון טונות של נפט שווה ערך) (%)		צריכת אנרגיה בעולם (מיליון טונות של נפט שווה ערך)	שָׁנָה
0.57 54.0		9394.0	2001
0.63 60.9		9613.9	2002
0.66 66.1		9950.2	2003
0.72 75.1		10449.6	2004
0.50 54.1		10754.5	2005
0.85 93.9		11048.4	2006
0.95 107.3		11347.6	2007
1.07 122.7		11492.8	2008
1.23 140.6		11391.3	2009
1.38 165.5		11977.8	2010
1.59 194.8		12274.6	2011

אחד המקורות העיקריים לאנרגיה מתחדשת הוא ביומסה. ביומסה מתייחסת לאורגנית חומרים שמקורם בכל החומרים החיים על פני כדור הארץ כולל צמחים, עצים, יבולים, אצות, בעלי חיים, פסולת חקלאית, פסולת עיבוד מזון ועוד רבים. "אנרגיית שמש בת קיימא מאוחסנת שכן צורות כימיות בתוך ביומסה הוא אחד המקורות היקרים והרב-תכליתיים ביותר על פני כדור הארץ."

[3]. דלק נוזלי המופק מביומסה ידוע בשם דלק ביולוגי. אחד משני הסוגים של דלק ביולוגי זמין מסחרית הם ביו-דיזל, המוקד העיקרי של תזה זו. הסוג השני הוא ביואתנול שלא נדון בתזה זו.

1.3 ביודיזל

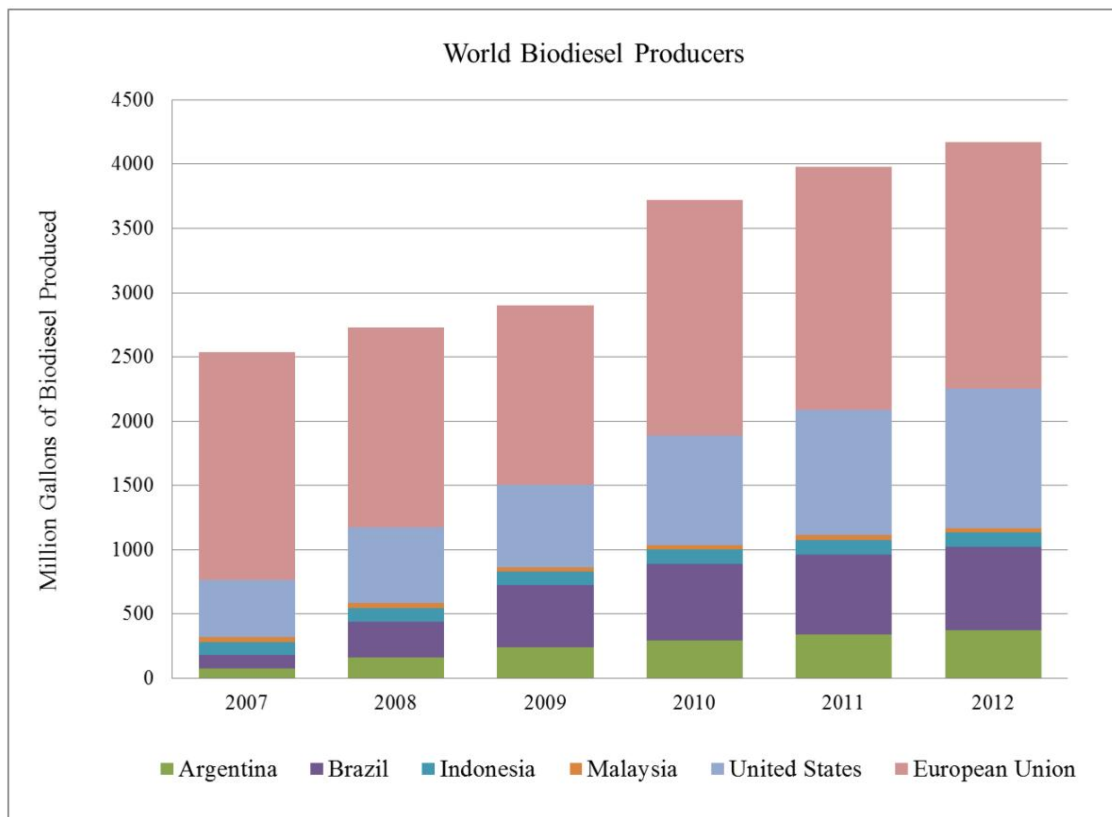
ביודיזל מורכב מאסטרים אלקיל חומצת שומן המופקים מהאסטריפיקציה של טריגליצרידים, שהם אבני הבניין של כל השומנים והשמנים, עם אלכוהול. מתנול הוא בשימוש נרחב ביותר לייצור מתיל אסטרים כביודיזל בגלל מחירו הנמוך. ביודיזל הוא א חלופה אטרקטיבית מאוד לדלק מאובנים מכיוון שהוא מיוצר מזמין שמנים צמחיים או שומנים מהחי, מתכלים, לא רעילים וניתן להשתמש בהם בדיזל מודרני

מנועים ללא שינוי. מחקרים הראו כי ביודיזל מייצר פחות כמויות של פליטת פליטה מזיקה (למעט תחמוצות חנקן) ובכך מוריד בריאות ו השפעות סביבתיות.

מחקר על מחזור החיים של ביו-דיזל מראה כי באופן תיאורטי, השימוש בביו-דיזל יהיה עזור להפחית את השפעות ההתחממות הגלובלית בגלל תרומתה של 0% לפחמן דו חמצני פליטות (גז חממה) [7, 8]. יש לו גם סיכה טובה יותר המובילה להארכת חיי המנוע ובעל תכונות הצתה טובות יותר. ניתן לראות את כל ההיבטים הללו כשהם טהורים ביודיזל - מסודר (B100) או מעורבב עם פטרודיזל - (B5 - B20) משמשים בדיזל מנועים [4, 7, 8].

למרות שביודיזל יש 10-12% פחות תכולת אנרגיה בהשוואה לרגיל פטרודיזל, הירידה הנובעת ביעילות המנוע מקוזזת כמעט לחלוטין על ידי זה יעילות בעירה גבוהה יותר עקב תכולת חמצן גבוהה יותר [4]. יחד עם רבים היתרונות של שימוש ביודיזל כפי שתואר קודם לכן, אין זה מפתיע שתעשיית הביודיזל חווה צמיחה משמעותית בעשור האחרון. זה מודגם באיור [4] 1.2.

אירופה היא המובילה העולמית בייצור ושימוש ביודיזל, תורמת כ-05% לפחות מכלל ייצור הביודיזל בעולם. הרבה אירופאים מדינות מסחריות את המכירה והשימוש בתערובות ביודיזל (B10-B20) בכלל מכוניות ותחבורה ציבורית מאז אמצע שנות ה-09 [4, 7]. האיחוד האירופי הוועדה גם הפרישה מספר מדיניות התומכת ישירות בביו-דיזל התעשייה, במאמץ להפחית את התלות ביבוא נפט [4]. במקביל, אזורים אחרים כמו ארצות הברית, דרום אמריקה ואסיה מדביקים את הפער בהתמדה יצרני ביודיזל. זה מודגם באיור 1.2.



איור :1.2יצרני ביודיזל בעולם [9]

אמנם לביודיזל יש יתרונות רבים כדלק חלופי, אבל גם לא חסר
חולשות ביודיזל כיום עדיין אינו מסוגל להתחרות מסחרית בדלק מאובנים כפי שהוא
הוא יקר יותר לייצור. הטכנולוגיה הנוכחית של סינתזת ביו-דיזל דורשת יקר
שמנים צמחיים מזוקקים כחומר הזנה המהווים 85% - 70מסך עלויות הייצור [8].
מצד שני, טכנולוגיית העיבוד הבסיסית הנוכחית לייצור ביו-דיזל היא
תהליך יקר עם שלבי טיהור רבים [7].בהשוואה לדלק מאובנים,
לביודיזל יש גם תכונות של טמפרטורות קרות גרועות מאוד. לביודיזל יש מזיגה הרבה יותר גבוהה
נקודה שגורמת לו להתמצק בטמפרטורות גבוהות יחסית מפטרודיזל. זה הופך את זה
לא מתאים לפעילות חורף [10].

השלכות נוספות הנובעות מהשימוש בביודיזל כוללות כריתת יערות עקב
הצורך לפתוח אדמות חדשות למטעי גידולי מזון ביודיזל (למשל שמן דקלים ותירס) [4],
ובעקבות כך אינפלציה של מחירי יבולי מזון מסורתיים עקב ביקוש ותחרות
בין תעשיות מזון ודלק [11].אחרון חביב, עליית הגליצרול העולמי
היצע, המיוצר כתוצר לוואי של תעשיית הביודיזל המשגשגת, פחת את הערך שלה
מחיר מכירה זה פעם בעל ערך אולאוכימיקל נמצא בשימוש נרחב בעיבוד תרופות,

מוצרי קוסמטיקה, משחות שיניים, קצף אורטן, שרפים סינתטיים ומסטיקי אסטר וכן הטבק ותעשיות מזון [8]. עם זאת, בגלל עודף האספקה, גליצרול הוא עכשיו יותר בזבוז במקום מוצר לוואי בעל ערך מתעשיית הביודיזל.

1.4 מחקר נוסף

לסיכום, לביו-דיזל יש פוטנציאל רב כדלק חלופי לפטרודיזל. יש הרבה מחקר מתמשך כדי לשפר ולחדד את עיבוד הביודיזל הטכנולוגיה ותכונות הטמפרטורה הנמוכה שלה. מחקרים קודמים הדגישו כמה חולשות של תעשיית הביודיזל שיש לטפל בהן כדי שהיא תתפתח כ- a מקור אנרגיה ריאלי לעתיד. אלה מסוכמים באופן הבא:

- שיפור כלכלת הביודיזל על ידי חיפוש אחר חלופה זולה יותר חומרי גלם (ניצול פסולת) [11, 12]
- שיפור טכנולוגיית העיבוד (הגברת היעילות) [13-16]
- שיפור תכונות הזרימה הקרה של ביודיזל [10]
- ניצול של גליצרול לייצור חומרי גלם בעלי ערך גבוה לייצור ביו-דיזל [71]

כל אחד מהנושאים שהועלו ראוי למאמץ מחקרי עצמאי ואינטנסיבי. שֶׁל כל האמור לעיל, עבודת גמר זו נועדה לתת מענה לצורך בשיפור טכנולוגיית תהליך באמצעות שיפור קצבי תגובה ו/או מנגנון להגברת היעילות של הביודיזל הנוכחי שיטת עיבוד. על כך נדון ביתר פירוט בפרק 2.

1.5 סקירת תזה

פרק 2 מספק מידע רקע בנושא ביו-דיזל. זה נעשה
על ידי הצגת סקירת ספרות על טכנולוגיות עיבוד ביו-דיזל הזמינות,
קינטיקה של תגובת ההאסטריפיקציה, המגמות האחרונות בשיפורי תהליכים, וה-
חידוש בתגובת ההאסטריפיקציה של גז-נוזל. בסיכום הפרק, "פערים" ב
הידע הנוכחי של חקר ביו-דיזל מזוהה, ומטרות המחקר לכך
תזות מפורטות.

פרק 3 הוא סקירת ספרות על מידע תומך הדרוש למידול
עבודה, כולל התיאוריה של היווצרות טיפות, שיקולי העברת המונים וזמינים
דגמי טיפות. פרק 3 מסתיים בסיכום בו הבחירות של הטיפה
טכניקות היווצרות ומתאמים של העברה המונית מוצדקות בהתבסס על הספרות
נבדק.

פרק 4 מתאר את הבסיס לניתוח של גז-נוזל טרנסיפיקציה
תגובה ותיאור המודל המתמטי. הגזירה של מתאם חדש
עבור מקדם העברת המסה בתוך טיפות נופלות מוצג גם.

לאחר שהמודל המתמטי נמצא במקום, מתבצעים ניסויים בפועל
לאמת את זה. פרק 5 מתאר את החומרים והמתודולוגיה המשמשים לעבודת הניסוי
בוצע בתזה זו.

פרק 6 מציג את הממצאים מהעבודה הניסיונית, בליווי
דיונים. הוא כולל גם את התוצאות שהושגו על ידי הדמיית המודל והרלוונטיות
דיונים.

לבסוף, פרק 7 מציג את המסקנות העיקריות שהוסקו מעבודת המחקר שבוצעה
החוצה בתזה זו. הוא כולל גם המלצות למחקר עתידי. ביבליוגרפיה מלאה
ואחר כך נספחים.

2. סקירת ספרות על עיבוד ביודיזל

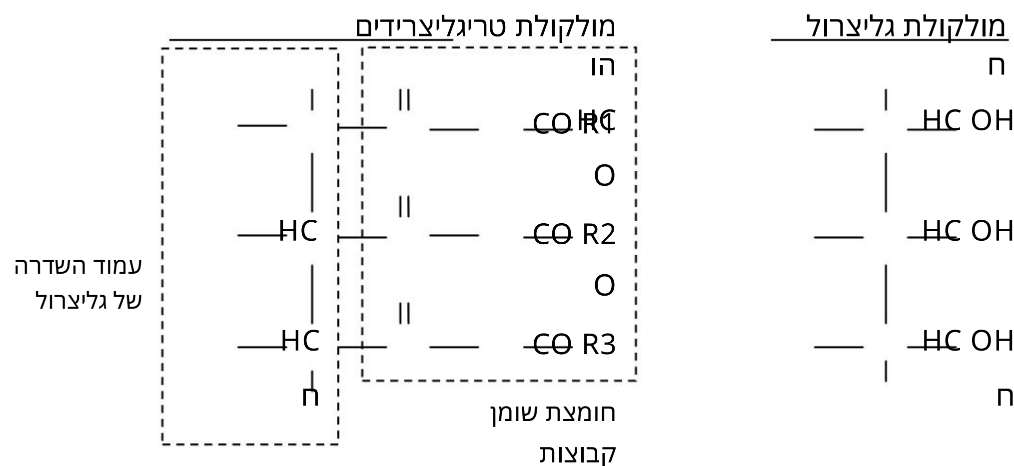
2.1 מבוא

כפי שצוין בסעיף 1.4, תזה זו נועדה לתת מענה לצורך בשיפור של טכנולוגיית עיבוד ביו-דיזל. לפיכך, הבנה מעמיקה של הרקע של שיטות עיבוד ביודיזל הן חיוניות. פרק זה מתחיל עם מידע רקע על תגובת ההאסטריפיקציה, ממנה מפיקים ביו-דיזל, וההשוואה בין טכנולוגיות התהליך השונות הזמינות. התהליך המזורז בבסיס הוא ה המסלול המשמש כיום לייצור ביו-דיזל, ולכן הוא נדון בהמשך הבא סעיף, תוך הדגשת הבעיות והתחומים שזקוקים לשיפור. לאחר מכן, הקינטיקה מאחור נידונה תגובת transesterification-המזורזת הבסיס, ושוב מדגישה את הבעיות מדווח בספרות הקיימת. לאחר מכן, סקירה של המגמות האחרונות והחדשנות ב מוצג עיבוד ביודיזל. עניין מיוחד מושם על הגז-נוזל טכנולוגיית תגובה של טרנסיפיקציה בגלל החידוש שלה. הפרק נסגר בא סיכום של נושאים שזוהו כדורשים מחקר נוסף, ובכך מוביל למתווה של מטרות ספציפיות של תזה זו.

2.2 רקע

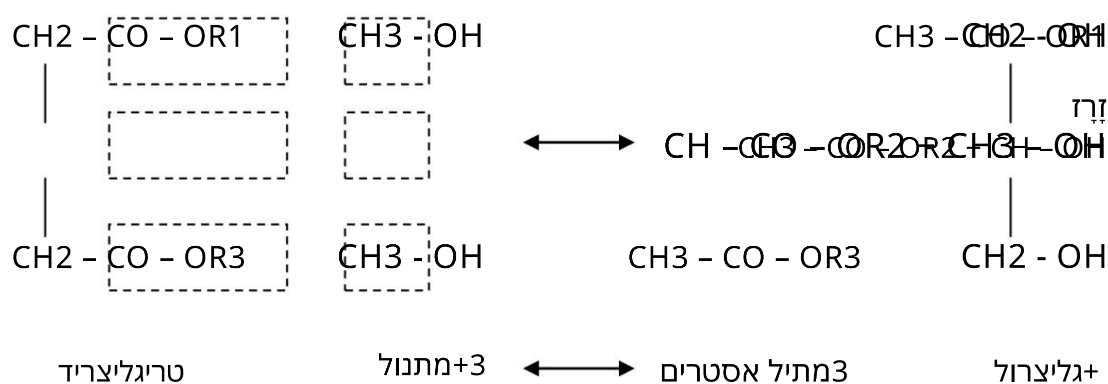
כל השומנים והשמנים הטבעיים מורכבים ממולקולות טריגליצרידים [18] שהן בעצם א עמוד השדרה של גליצרול מחובר לשלוש שרשראות חומצות שומן ארוכות שונות, כפי שמוצג באיור 2.1. ההרכב והשונות של שרשראות חומצות השומן החופשיות (R1 – 3) ייחודיים לסוג של שומן או שמן שיקבעו את תכונותיו הפיזיקליות כגון נקודת התכה וצמיגות.

בשנת 1900, רודולף דיזל הוכיח בהצלחה את היישום של שמן בוטנים כמו דלק נוזלי למנוע דיזל קטן בתערוכת פריז 1900 [8]. למרות שהוא בר השוואה יעילות ותפוקת כוח לדיזל נפט קונבנציונלי, שימוש בירקות ישרים שמנים כדלק הוכחו כלא מעשיים בגלל הצמיגות הגבוהה מאוד שלו, מה שמוביל לדלק גרוע אטומיזציה, בעירה לא שלמה, ותצהיר על חלקי מנוע [7].



איור :2.1ייצוג מבנה כימי של מולקולות טריגליצרידים וגליצרול

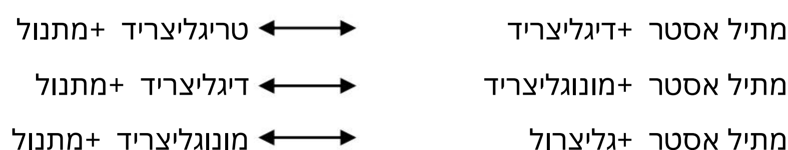
כתגובה למצוקה זו, בוצעו מחקרים רבים כדי לשנות אותה
שומנים ושמנים טבעיים בתקווה לייצר נגזרת בעלת תכונות דומות לפטרודיזל.
אחת התוצאות של מחקר כזה היא תהליך ההאסטריפיקציה. הטרנסיפיקציה
התגובה מפחיתה את צמיגות הטריגליצרידים פי 10עד 20על ידי שחרור חומצת השומן
קבוצות כאסטרים אלקיל חופשיים מעמוד השדרה של גליצרול באמצעות אלכוהול .[19]זה מומחש
באיור 2.2עם מתנול כאלכוהול לדוגמה.



איור :2.2תגובת ההאסטריפיקציה

ביו-דיזל הוא בעצם אסטרים אלקיל המיוצרים על ידי טרנסיפיקציה של טריגליצרידים
עם אלכוהול מתנול הוא האלכוהול הנפוץ ביותר לייצור מתיל אסטרים
ביו-דיזל בשל עלותו הנמוכה יותר והשפע שלו .[8]אלכוהול קצר שרשרת אחרים כמו אתנול,
פרופנול ובוטנול נחקרו גם כדי לייצר אלקיל אסטרים לדלק [20, 21]ולחום
יישומי אחסון .[22]לגבי הרלוונטיות ליישומי דלק, להלן נדון ב
טרנסאסטריפיקציה של טריגליצרידים עם מתנול לייצור מתיל אסטרים כביודיזל.

בתנאי סביבה עד מתונים (עד 1-ו65oC אטמוספירה עבור מתנוליזה), ה
תגובת ההאסטריפיקציה חייבת להיות יזומה ומתמשכת על ידי זרז. הנפוץ ביותר
הזרזים המשמשים הם זרזים בסיס וחומצה (זרזים כימיים) .[7]השימוש בסוגים אחרים
של זרזים אפשרי גם, כפי שיפורט בסעיף .2.3הטרנסיפיקציה
התגובה לייצור ביו-דיזל (מתנוליזה) היא גם תהליך איטי יחסית בשל העובדה
שהוא מורכב מסדרה של שלוש תגובות שלביות, המייצרות די- ומונוגליצרידים כמו
חומרי ביניים כפי שמוצג באיור .2.3 [21]כל שלב תגובה הוא הפיך ולכן,
יש צורך בעודף של מתנול כדי להניע את התגובה קדימה כדי להגיע להשלמה .[21]יותֵר
פרטים על הקינטיקה ומנגנוני התגובה מוצגים בסעיף 2.5מאוחר יותר.



איור :2.3תגובה תלת-שלבית בטרנסיפיקציה

2.3טכנולוגיית תהליך

טכנולוגיית התהליך המשמשת לייצור ביו-דיזל עשויה להיות מסווגת לפי
סוג הזרז שבו משתמשים. תגובת ההאסטריפיקציה עשויה להיות מזרזת על ידי
זרזים כימיים –בסיס או חומצה, או ביו-זרזים המורכבים מסוגים שונים של אנזימים.
תגובת ההאסטריפיקציה עשויה להתקדם גם ללא כל זרזים אם ממס משותף או
מופעלים תנאים סופר-קריטיים.

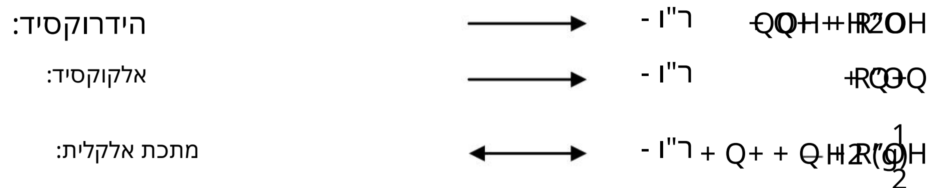
2.3.1תהליך מזרז בסיס

תהליך הזרז הבסיס ההומוגני הוא טכנולוגיית התהליך הפופולרית ביותר עבור
ייצור ביודיזל מסחרי .[7, 14]הסיבה היא: זה יעיל במתן גבוה
שיעורי המרה ותגובה בתנאי סביבה קרובים בהשוואה לשני האחרים
קטגוריות של זרזים. לכן טכנולוגיה זו היא כיום הכי כדאית מבחינה כלכלית
להעסיק סוגים נפוצים של זרזי בסיס כוללים הידרוקסידים, אלקוקסידים של מתכות אלקליות
כמו נתרן (Na)ואשלגן (K), והמתכות הטהורות עצמן .[7, 14]

הבסיס מומס באלכוהול לפני טרנסיפיקציה כדי לשחרר את המוצר בפועל

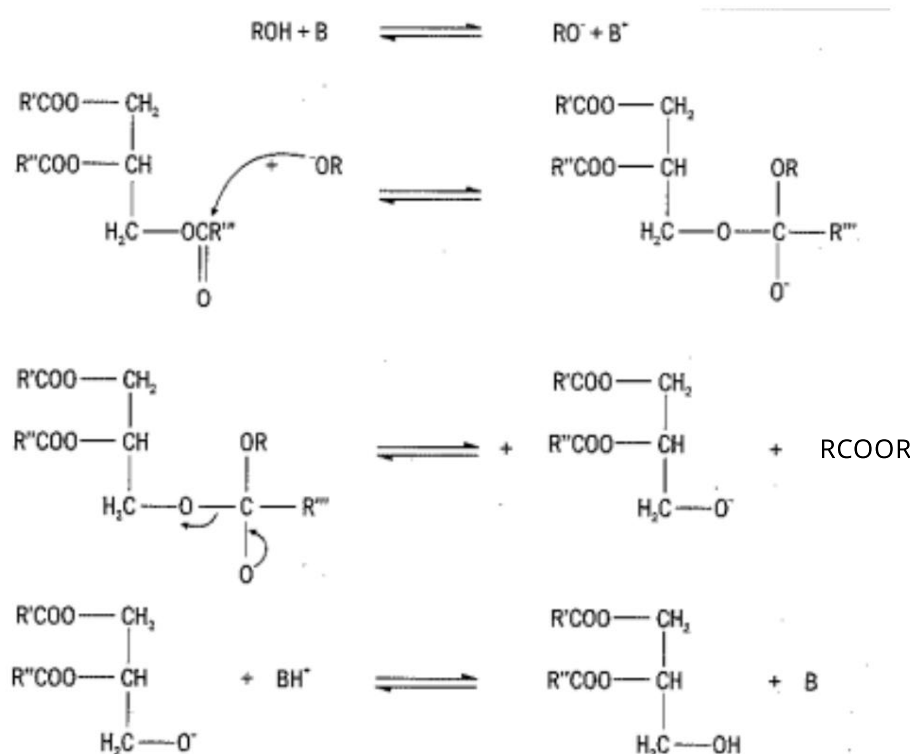
מינים קטליטיים, שהוא האניון אלקוקסיד .(R″O -)

אלקוקסיד ומתכות אלקליות טהורות (Q)באלכוהול מוצגים באיור .[14] 2.4



איור :2.4ייצור מינים קטליטיים בפועל -האניון אלקוקסיד [8]

תגובת ההאסטריפיקציה מתחילה עם התקפה נוקלאופילית של האלקוקסיד אניון על אטום הפחמן הקרבונילי של מולקולת הטריגליצרידים, ויוצר טטרהדרלית למען אללה. זה מלווה בפיצול של תוצר הביניים האמור לאסטר מתיל מולקולה (ביודיזל) והאניון של הדיגליצריד. אניון האלקוקסיד משתחרר שוב להתחיל מחזור קטליטי נוסף. דיגליצרידים ומונוגליצרידים מומרים על ידי אותו הדבר דרך לייצר אלקיל אסטרים ו/או גליצרול. מנגנון זה מודגם באיור 2.5 [14].

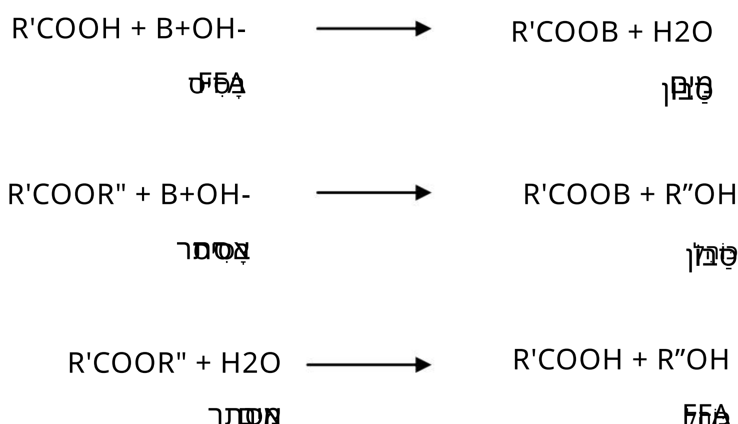


איור :2.5מנגנון של תגובת transesterification-המזורזת הבסיס [14]

תנאי התגובה האופטימליים לתהליך מזורז הבסיס מבוססים היטב [13,
כא, 23-26]. בדרך כלל, הזרז הבסיסי מומס תחילה באלכוהול לפני ערבוב לתוך
שמן או שומן ביחס מולרי של 6-1 ל (אלכוהול לשמן). עדיף לשמור על טמפרטורת התגובה קרובה
לנקודת הרתיחה של אלכוהול (מתנוליזה ב- ~65oC) בלחץ אטמוספרי. הסכום
הזרז הדרוש הוא בדרך כלל בין 0.5 - 1.0% ממשקל השמן המשמש. תסיסה של
תערובת המגיבים חיונית כדי לשמור אותה מעורבת היטב מכיוון שטריגליצרידים ומתנול
בלתי מתערבים זה בזה [27]. שיעור ההמרה האופייני של שמן למתיל אסטר הוא יותר מ-59
% תוך 60 דקות [7].

מתכות אלקליות והאלקוקסידים שלהן פעילים יותר ועולים על הידרוקסידים ב
מזרז את תגובת ההאסטריפיקציה [7]. עם זאת, הידרוקסידים עדיין אפשריים מכיוון
ניתן לפצות על פעילותם הנחותה על ידי הגדלת הכמות שלהם ב-1-2 מול% בלבד
[7, 14]. בנוסף, הידרוקסידים זולים יותר, שופעים יותר ופחות מסוכנים בהשוואה ל
השניים הראשונים בעלי תגובתיות גבוהה, עלולים ליצור גז מימן והם רעילים (איור
2.4) [7].

עם זאת, זרזי בסיס רגישים מאוד לשומן החופשי הקיים באופן טבעי
חומצות בחומר הזנה המרעילות את פעילותן דרך הבלתי רצוי והבלתי הפיך
תהליך השפיון [28]. הסבון לא רק מכלה את הזרז, הוא גם מייצר אותו
סבונים אלקליים היוצרים אמולסיה בין שכבות האסטרים והגליצרול ובכך פוחתים
תשואות ומסבכות תהליכי טיהור במורד הזרם [7, 8]. אותו דבר לגבי מים או
תכולת לחות מכיוון שהיא גורמת להידרוליזה של האסטרים ומקדמת את הסיבון
תהליך עם יצירת חומצות שומן חופשיות יותר [28, 29] (איור 2.6).



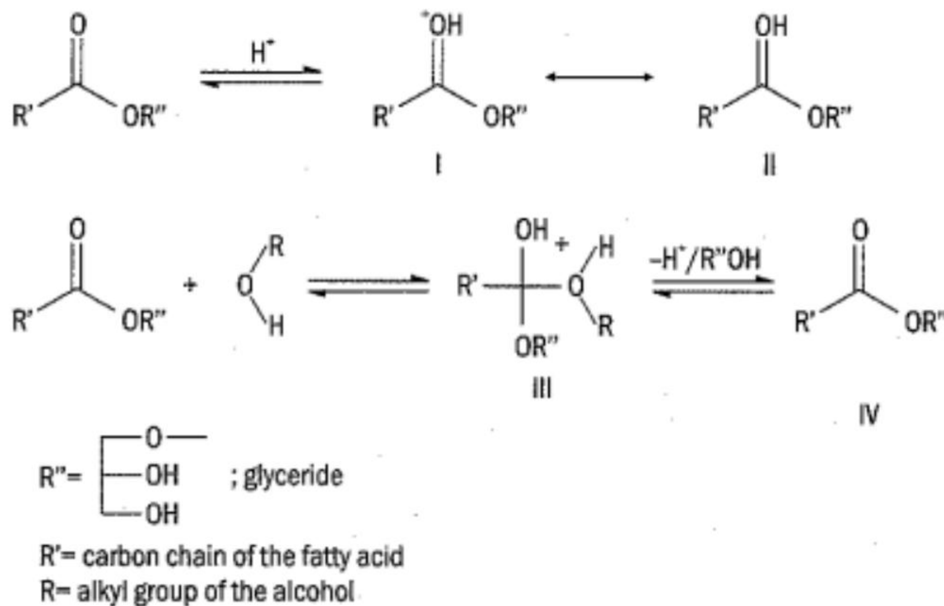
איור 2.6: תגובות סיבון והידרוליזה לא רצויות [8]

לכן רגישות לחומצות שומן חופשיות ולתכולת לחות מחייבת בהחלט
אלכוהולים נטולי מים ושמנים מזוקקים כאשר יש להשתמש בתהליך המזרז בבסיס להפקה
ביו-דיזל שמנים צמחיים מזוקקים למאכל עם חומצות שומן חופשיות של מתחת ל-5.0% פועלים בצורה הטובה ביותר
[30]בעוד שתכולת המים צריכה להישמר נמוכה ככל האפשר .[8]היקר יחסית
חומרי הזנה מזוקקים הנדרשים לתהליך המזרז הבסיסי הוא הסיבה העיקרית לעלות הגבוהה
של מוצר הביודיזל כאמור בסעיף .[4, 12] 1.3

2.3.2תהליך מזורז חומצה

תגובת ההאסטריפיקציה עשויה להתקדם גם באמצעות זרז חומצה, בדרך כלל
חומצות ברונסטד חזקות כמו חומצה גופרתית (H_2SO_4)או חומצות סולפוניות (-SO2OH) [14]. חוּמצָה
זרזים יעילים במתן תשואות גבוהות מאוד של אסטרים מתיל אך בהרבה יותר איטי
קצב תגובה .[7]עם תנאי הסביבה המופעלים בתהליך המזרז בסיס 1 ,~65oC)
ההתהליך מזורז החומצה יצר המרה דומה של שמן לביו-דיזל בלבדatm),
עם יחס מולרי אלכוהול לשמן גבוה בהרבה (30:1)וזמני תגובה ארוכים 50)שעות) .[30]
ניתן להבחין בשיפור קל בשיעורי התגובה בטמפרטורות תגובה גבוהות יותר .[31]

בהתייחס לתרשים 2.7מתחילה תגובת ההאסטריפיקציה המזרזת חומצה ,[14]
על ידי פרוטונציה של קבוצת קרבוניל של מולקולת הטריגליצרידים היוצרת טטרהדרלית
ביניים, ואחריו פרוטונציה של קבוצת הקרבוניל האמורה לייצור קרבוקאטיון
.IIלאחר התקפה נוקלאופיליה של האלכוהול, נוצר תוסף ביניים טטרהדרלי IIIועם סילוק הגליצרול
נוצר אסטר חדש בעוד שהזרז החומצי (H^+)הוא
התחדש .[7, 14]מנגנון זה איטי בכמה גדלים מהקטליזה הבסיסית
מנגנון (איור 2.5)ולכן יש לו קצב תגובה כללי איטי בהרבה .[31]



איור 2.7: מנגנון של תגובת transesterification-המזורזת חומצה [14]

למרות היותו הרבה יותר איטי, לתהליך מזורז חומצה יש יתרון על פני תהליך מזורז בסיס מכיוון שהוא לא יגרום לתגובת כינון (איור 2.5) אפילו ב נוכחות של ריכוז גבוה של חומצות שומן חופשיות. במקום זאת, חומצות השומן החופשיות הן מומרים לאסטרים (ביודיזל) גם באמצעות תגובת האסטריפיקציה (איור 2.8). זה היה דיווח שהתהליך מזורז חומצה יעיל יותר מהתהליך מזורז בסיס אם חומר הזנה של השמן מכיל חומצות שומן חופשיות של יותר מ-2% במשקל [15]. תוכן כל כך גבוה של חומצות שומן חופשיות קשורות לעתים קרובות לשמן חומרי גלם באיכות נמוכה כמו פסולת שמני בישול. לכן, לתהליך מזורז חומצה יש פוטנציאל לעשות שימוש בחלופות, כיתה נמוכה יותר וזול יותר עבור ייצור ביודיזל אפשרי.



איור 2.8: אסטריפיקציה של FFA לאסטרים

עם זאת, זרזים חומציים רגישים הרבה יותר לתכולת מים מאשר בסיס זרזים. נמצא כי די בתוספת של 0.5% תכולת מים לחומר הזנה של השמן להקטין את ההמרה מ-95% מתחת ל-90%. בתכולת מים של 5%, המרה היה רק 5.6% בלבד [32]. נוכחות המים מפריעה למנגנון המתואר ב

איור 2.7 דרך הידרוליזה של סוג הקרבוקאטיון IIליצירת חומצה קרבוקסילית במקום של המוצר אסטר .[7]בנוסף, היווצרות מים באמצעות תגובת האסטריפיקציה (איור 2.8)עשוי לעכב עוד יותר את התקדמות ההאסטריפיקציה.

עד כה, התהליך מזורז חומצה אינו בר ביצוע כטכנולוגיה יחידה למסחר ייצור ביו-דיזל בגלל הגורמים שהוזכרו לעיל .[31]בשל יכולתו של המרת חומצות שומן חופשיות לאסטרים במקום סבונים, מתבצע תהליך מזורז חומצה כשלב הטיפול המקדים במקום זאת, כדי להוריד את תכולת FFA-השל חומרי הזנה לדרישה לתהליך הבסיסי-מזרז (<0.5%)על מנת שימשיך ביעילות .[7]ה תהליך משולב מחומצה ובסיס איפשר את השימוש בחומר הזנה חלופי זול יותר בדרך כלל גבוהה בתכולת חומצות שומן חופשיות לייצור ביו-דיזל. עם זאת, ללא מים המגבלה עדיין עומדת.

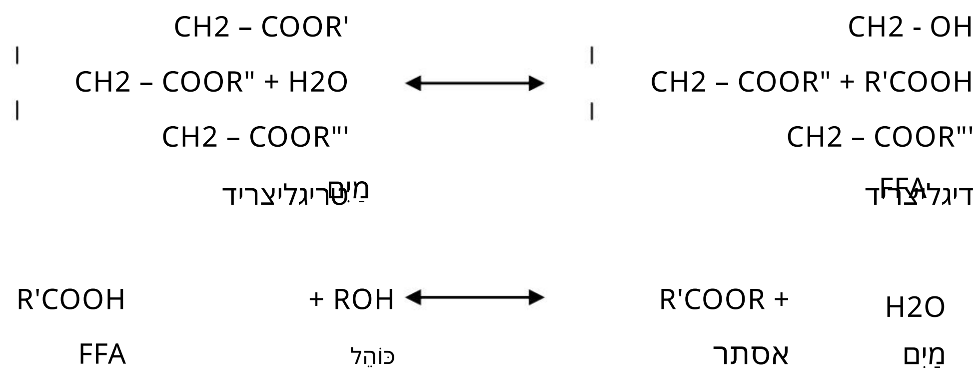
2.3.3תהליך מזורז אנזים

תהליך מזורז האנזים הוא טכנולוגיה חדשה יחסית שטרם ממוסחרת פותחו מחקרים פעילים שונים נמשכים לחקור ולייעל תהליך זה עבורו ייצור ביו-דיזל .[16]בדיקות ותוצאות אחרונות הראו כי השימוש במשותף אנזימים הידרוליטיים (ליפאז) להמרת טריגליצרידים וכן חומצות שומן חופשיות לאסטרים מתיל אפשרי אם כי שיעורי התגובה והתשואות אינם נוחים כמו המזרז הבסיסי תהליך .[3, 7, 8, 14]

המנגנון של תהליך מזורז האנזים מורכב משתי תגובות הידרוליזה. ראשית, מולקולת הטריגליצרידים עוברת הידרוליזה ליצירת מולקולת FFAודיגליצרידים. ה FFA-ההמתקבל הוא esterifiedעם אלכוהול ליצירת אסטרים של המוצר הסופי. גם המנגנון הזה חל על מולקולות מונו-ודיגליצרידים בו זמנית. המנגנון מודגם ב איור .[33] 2.9

היתרון בשימוש בתהליך מזורז האנזים כולל את התגובה הקלה מאוד שלו תנאים, בדרך כלל באזורים הפושרים של .30 - 50oCבנוסף, המוצרים המתקבלים אין צורך לטהר מסבונים או משאריות זרזים. זה אומר מוצר קל יותר הפרדה, ביטול בעיות מי שפכים ועלויות עיבוד זולות יותר במורד הזרם .[7]ב בנוסף, תהליך המזרז של האנזים אינו מושפע מחומצות שומן חופשיות (היווצרות של סבונים) או תכולת מים. למעשה, נדרשת תכולת מים מסוימת כדי להפעיל את האנזימים. זֶה

ניכר מאיור .2.9לכן, חומר הזנה באיכות נמוכה עשוי להיות מומר לביו-דיזל שימוש בתהליך זה ללא טיפול מקדים.



איור :2.9מנגנון של תהליך מזורז האנזים [33]

החיסרון העיקרי של תהליך מזורז האנזים הוא היעילות הירודה שלו המובילה אליו זמני תגובה ארוכים יותר ודרישות של ריכוזי זרז גבוהים יותר .[7]בשל העובדה שהביו-זרזים הללו יקרים משמעותית מזרזים כימיים רגילים, תהליך זה אינו בר ביצוע כיום לייצור מסחרי של ביו-דיזל .[33] אימוביליזציה של ליפאז לטרנסיפיקציה מאפשרת שימוש חוזר בזרזים אלו ועשויה לעזור להפחית את עלויות העיבוד שלו .[7]

2.3.4תהליכים לא קטליטיים

ישנן כיום שתי טכנולוגיות תהליך שונות המאפשרות את תגובת טרנסיפיקציה להמשיך ללא כל זרזים. תהליך הממס המשותף של BIOX ותהליך המתנול העל-קריטי .[16, 34]היעדר זרז מרמז על הפחתה ב עלויות עיבוד במורד הזרם המתחייבות על ידי הסרת זרזים שיוריים ו טיפול בשפכים חומציים או אלקליים.

תהליך הממס המשותף של BIOXמשלב ממס משותף אינרטי כמו טטרה-הידרופורן (THF)לתוך מערכת התגובה להומוגנית מגיבים לא מסיסים של אלכוהול ושמן וכתוצאה מכך שלב אחד עשיר בשמן. בלחץ אטמוספרי ובקרבת טמפרטורות הסביבה, ה המרה של שמן היא מעל 99%בתוך 10 - 5דקות. הממס המשותף הוא אינרטי ולכן עשוי להיות נכסה מחדש ושימוש חוזר בתגובות הבאות. נקודת תורפה אחת של טכנולוגיה זו היא סכנות בטיחותיות פוטנציאליות עקב הרעילות של הממס המשותף בשימוש. זה גם נמצא

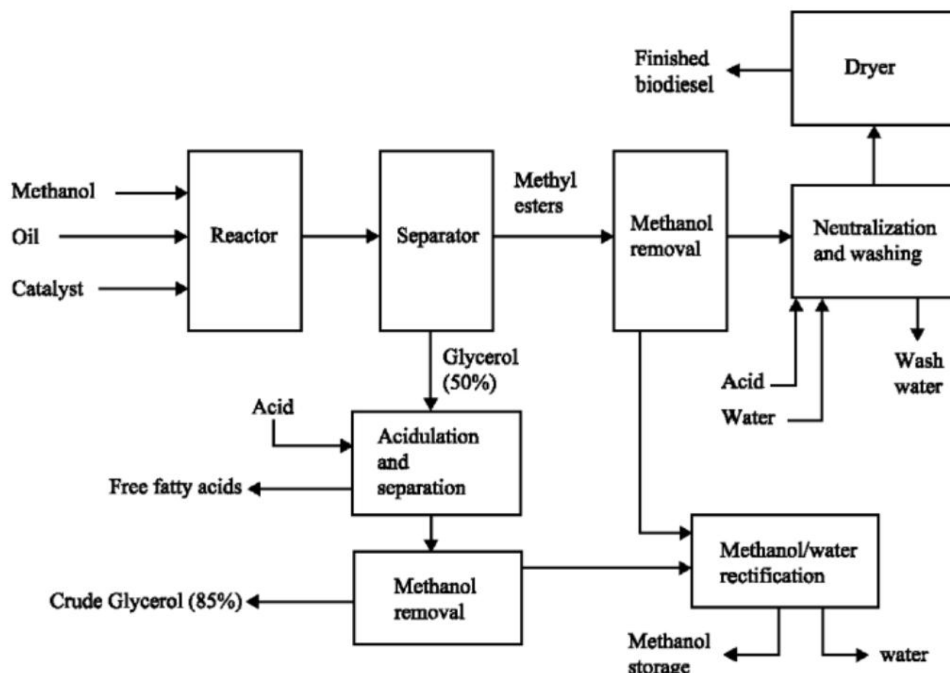
שחזור מתנול עודף היה קשה בגלל נקודות הרתיחה של THFומתנול
קרובים מאוד. מצד שני, תהליך זה מסוגל להמיר חומרי גלם באיכות נמוכה
עם תכולה גבוהה של חומצות שומן חופשיות כמו פסולת שמן לטיגון ושומנים מן החי .[16, 34]

תהליך המתנול העל קריטי מתרחש בתנאים קיצוניים שבהם
מתנול נמצא במצב העל-קריטי שלו, כלומר מעבר ל-Co052 ו-aPM53 .[35]התהליך הזה מאוד
המרות מהירות של שמן למתיל אסטר יותר מ-09% בדקה הראשונה .[3, 36]בכזה
תנאים קיצוניים, הוא האמין כי מתנול מתנתק לתוך יון אלקוקסיד קטליטי ו
יון מימן לכן אין צורך בזרזים נוספים (איור .[7] (2.4עם זאת, א
דרוש יחס מולרי גבוה יחסית של אלכוהול לשמן של כ-24 ל-1 במקום הרגיל של 6ל-
1בתהליך המזרז בסיס. בכל מקרה, חומצות שומן חופשיות מומרות לאסטרים תוך כדי
תכולת המים אינה משפיעה על התהליך. החיסרון העיקרי הוא דרישת האנרגיה הגבוהה
כדי לשמור על לחצים וטמפרטורות תגובה גבוהות במיוחד המובילות לעיבוד יקר
הוצאות .[7]

2.4עיצוב תהליך נוכחי

בהתבסס על סקירת טכנולוגיות התהליך השונות לייצור ביודיזל ב
בסעיף ,2.3ברור שהתהליך המזרז בבסיס הוא עדיין המסלול האפשרי ביותר עבור
ייצור בקנה מידה מסחרי. בעוד חוקרים רבים מפתחים כל הזמן אלטרנטיבה
טכנולוגיות ,[37]יש גם מאמץ מתמשך בניסיון לשפר את הבסיס הנוכחי-
עיצוב תהליך מזורז, במיוחד במונחים של קצבי תגובה והפחתת סבונים
הֲפָקָה

איור 2.10הוא דיאגרמת זרימת תהליך טיפוסית לייצור מסחרי של
ביו-דיזל באמצעות טכנולוגיית תהליך מזרז בסיס המופעלת כיום .[8]בדרך כלל, ה
התהליך מחולק לארבעה חלקים עיקריים -סעיף ההאסטריפיקציה, מתיל אסטר
מדור טיהור (ביודיזל), מדור טיהור גליצרול והחלמת מתנול
סעיף .[19]



איור :2.10דיאגרמת זרימת תהליך של תהליך הפקה בזרז בסיס מסחרי
ביו דיזל [8]

קטע ההאסטריפיקציה מורכב מכור טנק בוחוש אצווה שבו נמצא השמן
חומר הזנה מעורבב עם כמויות נכונות של מתנול וזרז בסיס (מידע נוסף הוא
מסופק בסעיף (2.5ונסער כדי שהתגובה תתרחש בלחצים סביבתיים
טמפרטורת תגובה קבועה של 65oC - 60למשך שעה. לתהליך מתמשך, א
במקום זאת, ניתן להשתמש בכור טנק מעורבב רציף (CSTR)או בכור זרימת תקע .[8] (PFR)
ככלל אצבע, תהליכי אצווה קלים יותר לשליטה ויעילים יותר עבור צמחים קטנים
ייצור של 10,000 - 500טון לשנה של ביודיזל. למפעלים גדולים יותר המייצרים מעל 30,000
טונות לשנה של ביודיזל, התהליך המתמשך הוכח כחסכוני יותר, אם כי יותר
שלבי עיבוד וויסות מורכבים .[7]

לאחר השלמת תגובת ההאסטריפיקציה, תערובת המוצר מכילה
עודף מתנול, מתיל אסטרים, תוצר הלוואי גליצרול, עודף זרז, סבונים וחלק
של שמן שלא הגיב מופרד, בדרך כלל באמצעות דקנטר או צנטריפוגה .[19]הצפוף הרבה יותר
לשלב הגליצרול מסיסות נמוכה בשלב המתיל אסטר ולכן הוא נוזל-נוזל פיזי
שלב ההפרדה מספיק. למרות שהמתנול העודף נוטה לפעול כמייצב ו
מאט את ההפרדה של שני השלבים, הסרתו לפני הפרדת הפאזות לא
מומלץ מחשש להיפוך תגובת ההאסטריפיקציה .[8]

*איור 2.10משוכפל מ-[8]; באדיבות AOCS Press.

לאחר ההפרדה, שלב המתיל אסטר מטוהר בטיהור המתיל אסטר סעיף בעוד הגליצרול בקטע טיהור גליצרול. בטיהור מתיל אסטר בסעיף, שלב המתיל אסטר מכיל עודף מתנול, זרז וסבון וכן שאריות גליצרול חופשי ושמן ללא תגובה (כולל מונו-ודיגליצרידים). ראשית, עודף מתנול הוא הוסר על ידי אידוי. זה בדרך כלל מושג באמצעות תהליך הבזק ואקום יחיד או מאייד סרט נופל. מתנול שהוסר מועבר לקטע ההתאוששות של הזיקוק ושימוש חוזר .[8]

שלב המתיל אסטר נטול מתנול עובר כעת שלב נטרול עם א תמיסה חומצית לנטרול הזרז השיורי .[19]ברוב הפעמים, הנתרן המתקבל או מלח אשלגן מושלך יחד עם מי השפכים. עם זאת, כמה חוקרים עשו זאת מומלץ להשתמש בזרז מבוסס אשלגן ולאחר מכן בחומצה זרחתית בנטרול זה שלב כך שמלח אשלגן פוספט שנוצר עשוי להימכר כדשן (תוצר לוואי) ,7] 38].

לאחר שלב הנטרול מתבצעת סדרה של שלבי שטיפת מים והפרדה החוצה כדי "לשטוף" עקבות של סבון, מלחים, גליצרול או מתנול אשר כולם מסיסים במים .[19]שלב שמן המתיל אסטר עשוי להיות מופרד על ידי שקיעת כבידה או צנטריפוגה בגלל אי מסיסותו במים. השלב האחרון של טיהור מתיל אסטר הוא על ידי ייבוש להסרה תכולת המים ומביאה את טוהרם למעל .[8] 96%

בינתיים בסעיף טיהור גליצרול, תוצר הלוואי של גליצרול מכיל כ-%05 טוהר בעוד השאר מורכב מרוב עודפי המתנול, הזרז והסבונים שהם מסיס יותר בשלב הגליצרול הקוטבי מאשר שלב המתיל אסטר. השלב הראשון בגליצרול טיהור הוא חמיצות כדי לפרק את הסבונים לחומצות שומן חופשיות ולמלח (איור .[7] (2.11

R-COOQ + H+Ac- ⟶ R-COOH + Q+Ac-

סַבּוֹן חומצה FFA מֶלַח

איור :2.11פירוק סבונים על ידי חומצה

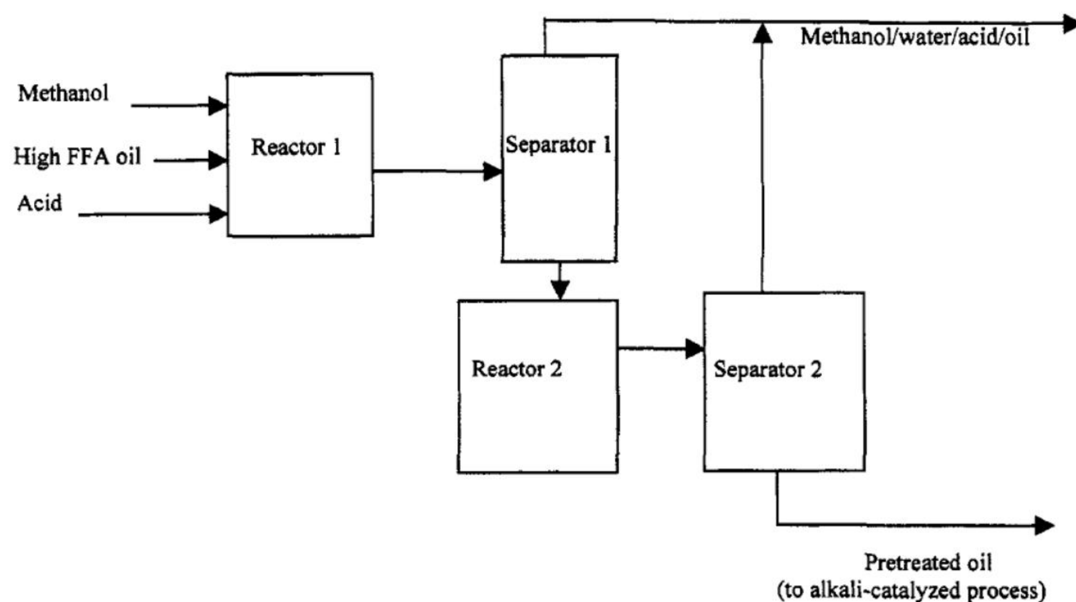
שלב השמנוני של חומצות השומן החופשיות צף אל פני השטח וניתן לרוקן החוצה. המלח נשאר בשלב הגליצרול או עלול לזרז החוצה בהתאם לסוג הזרז ו שימוש בחומצה כאמור, השימוש בבסיסי אשלגן וחומצה זרחתית מביא ל

היווצרות אשלגן פוספט שיכול להימכר כדשן .[38]חומצות שומן חופשיות
ניתן למחזר למדור ההאסטריפיקציה להמרה לאסטרים מתיל [8]
(איור .(2.12

לאחר מכן, מתנול העודף מוסר בקלות על ידי תהליך אידוי עקב
הבדל גדול בנקודות הרתיחה של השניים. המתנול שהוסר מועבר להתאוששות
הסעיף המוזכר קודם לתיקון ושימוש חוזר. טוהר הגליצרול משופר ל
כ-58% עד עכשיו ועשוי להימכר כגליצרול גולמי לצורך זיקוק נוסף. הזיקוק
התהליך מתבצע באמצעות זיקוק ואקום או חילופי יונים אשר מעלים את טוהרתו
לדרגה פרמצבטית של .[8] 99.5 - 99.7%

כפי שהוזכר בסעיף ,2.3.1התהליך המזרז בבסיס דורש איכות גבוהה
שמנים צמחיים עם תכולת חומצות שומן חופשיות מתחת ל-5.0% ועליו להיות יבשים ככל האפשר .[8]
ניתן לסבול תכולת חומצות שומן חופשיות של עד 5%אם פיצוי על ידי תוספת של יותר
זרז בסיס. עם זאת, במקרים בהם חומר הזנה של השמן מכיל כמויות גבוהות יותר של שומן חופשי
חומצות, או כאשר המיחזור של עוד חומצות שומן חופשיות משלב טיהור הגליצרול הוא
רצוי, עדיף שלב נוסף של טיפול מוקדם בחומצה .[8, 39]

שלב טיפול מקדים זה מוריד את תכולת חומצות השומן החופשיות על ידי הפיכתה למתיל
אסטרים באמצעות אסטריפיקציה (איור .(2.8לפיכך עם תכולת חומצות שומן חופשיות מופחתת, הבסיס-
התהליך המזרז עשוי להתקדם ביעילות לאחר מכן. עם זאת, תגובת האסטריפיקציה
הוא מייצר מים שעלולים להצטבר ולהרעיל את התהליך המזרז חומצה ובכך למנוע
ההמרה המלאה של חומצות שומן חופשיות לאסטרים .[8]לכן מומלץ ש
הטיפול המקדים בחומצה יתבצע בשני שלבים כפי שמוצג באיור .2.12מתנול ומים הוא
מופרדים מתערובת השמן במפריד 1כך שניתן להשיג השלמה בכור
.2שמן שטופל מראש עם חומצות שומן חופשיות נמוכות עשוי לעבור את התהליך המזרז בסיס כמו
באיור 2.10לייצור ביו-דיזל .[8]



איור :2.12טיפול מקדים בחומצה של חומרי גלם נפט עם כמויות גבוהות של חומצות שומן חופשיות [8]

ניתן לסכם כאן את החסרונות העיקריים העומדים בפני תהליך העיצוב הנוכחי
[7, 8, 14]:

•תגובה איטית ולכן מחייבת זמני שהייה ארוכים (כ-06 דקות או
יותר) ונפחי כור גדולים.
•בעיות סביבתיות הנוגעות לכמויות גדולות של חומצי, אלקליין או סבון
מי שפכים (תחליב) שעלולים להיות כרוכים בתהליכי טיפול יקרים.
•תהליך יקר לטיהור מתמשך של עודפי מתנול לשימוש חוזר
(עמודות זיקוק).

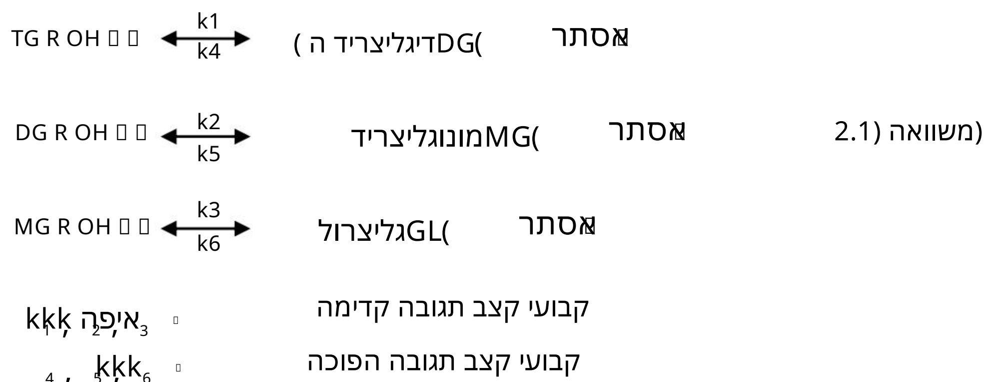
יש לציין כי מלבד הנקודה הראשונה, כל חסרון מזוהה המפורט לעיל
קשור לעיבוד במורד הזרם של ייצור ביודיזל. במילים אחרות, איטי
קצב התגובה קשור ישירות לטכנולוגיית "הליבה" עצמה. לפיכך, התייחסות לדרכים ל
להאיץ את קצבי התגובה ולהפחית את זמני התגובה, מעניין יותר את רוב החוקרים שמנסים
כדי לשפר את טכנולוגיית התהליך והעיצוב הנוכחיים .[37]למרות זאת, על מנת לעשות זאת, א
הבנה טובה של קינטיקה ומנגנון התגובה של הבסיס-מזרז
יש צורך בתגובת טרנסיפיקציה. זה מוצג בסעיף 2.5.

*איור 2.12משוכפל מ-[8]; באדיבות AOCS Press.

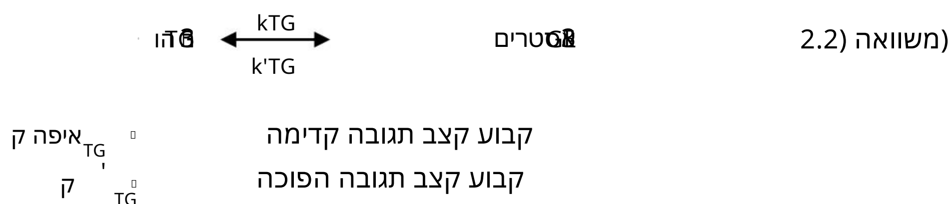
2.5 קינטיקה של תגובת טרנסאסטריפיקציה מזורזת בבסיס

2.5.1 מנגנון תגובה וסדר

Freedman et. אל. [21] היא אחת מקבוצות המחקר החלוצות לחקור את קינטיקה של טרנסיפיקציה בין אלכוהול למקור טריגליצרידים (שמן סויה), ושלהם העבודה נתנה את הטון לחקירות דומות בשנים מאוחרות יותר. Freedman et. אל. [21] בשימוש מתנול ובוטנול כאלכוהולים, והשוו בין זרזי בסיס וחומצה. ה תגובת טרנסיפיקציה מוצעת להיות סדרה רצופה של שלושה שלבים הפיכה תגובות, שהוצגו בעבר באיור 2.3, והוצגו כאן שוב ביתר פירוט כמו משוואה (2.1):



לכן, התגובה הכוללת עשויה להיכתב כך:



למרות שמבחינה סטוכיומטרית שומה אחת של טריגליצריד (שמן מזון) דורשת 3 שומות של אלכוהול לייצור 3 מולים של אסטרים ושומה אחת של גליצרול, עודף של 100% מול של אלכוהול (R - OH) מומלץ על ידי Freedman et. אל. [21] להניע את שיווי המשקל של משוואה 2.2 לכיוון צד ימין. לפיכך יחס מולרי של 6 ל-1 אלכוהול לשמן, או יותר (נבחר להיות 30 עד 1 (משמשים בעבודתו של Freedman et. אל. [21].

הן לטרנסיפיקציה מזורזת חומצה והן של בוטנול עם שמן סויה ב- 20 - 60oC, התגובות קדימה במשוואה 2.1 עוקבות אחר מודל התגובה של הסדר השני

כאשר נעשה שימוש ביחס מולרי של 6ל-1 אלכוהול לשמן (משוואה .(2.3כאשר עודף בוטנול הוא

בשימוש (יחס מולרי של 30עד 1אלכוהול לשמן), ריכוז האלכוהול בתערובת התגובה

הופך גבוה וקבוע, ובכך הופך ללא חשוב בקינטיקה של התגובה. זֶה

התנאי נקרא על ידי .Freedman et אל. [21]בתור "פסאודו-ראשון" ביחס ל-

ריכוז שמן סויה (משוואה :(2.4

(משוואה 2.3)

(משוואה 2.4)

כאשר KTG = kTG.CR-OH = קבוע.

.Freedman et אל. [21]ביצע גם טרנסיפיקציה של שמן סויה עם מתנול

ב-02 ,60oC -מזורז על ידי בסיס או חומצה. ביחס של 30עד 1מתנול לשמן, ה

קינטיקה תגובה דומה למה שנמצאה עבור הבוטנוליזה של שמן סויה, כלומר פסאודו-

מסדר ראשון (משוואה .(2.4עם זאת, כאשר משתמשים ביחס מולרי של 6עד 1מתנול לשמן,

Freedman et. al [21]ראה תגובה מהירה מאוד מסדר רביעי, עם היווצרות מהירה של אסטרים

וקרוב לא זוהו תוצרי ביניים. זה נקרא על ידי Freedman et. al [21]בתור ה"שאנט"

תגובה (משוואה .(2.5

(משוואה 2.5)

Freedman et. al [21]הסביר שבגלל שמולקולת המתנול קטנה יותר בגודלה

מאשר מולקולת הבוטנול, 3מולקולות מתנול יכולות לתקוף מולקולת טריגליצרידים אחת בודדת

במקביל, כך התרחשות תגובת ה"שאנט" (משוואה .(2.2עם זאת, זה חייב

יצוין כי .Freedman et אל. [21]השוו רק בוטנוליזה ומתנוליזה ב-6 ל-1

היחס המולרי בין אלכוהול לשמן, ולא התייחס לעובדה שלבוטנול ומתנול יש מאוד

מסיסות שונות בשמן סויה, אשר עשויות לתרום לפער זה ב

קינטיקה של תגובה גם כן .[25]

אף על פי כן, בהתבסס על התנאים המשמשים בעבודתם, .Freedman et אל. [21]נמצא

שהתגובות ההפוכות של משוואה 2.1הן מסדר שני, בעוד שקצב התגובה ההפוכה

הקבועים (k4-6)קטנים משמעותית מעמיתיו לתגובה קדימה .(k1-3)ב

בנוסף, קבועי קצב התגובה (k1-6)עבור התגובה מזורזת החומצה הם גם משמעותיים קטן יותר מאשר כאשר משתמשים בזרז בסיס.

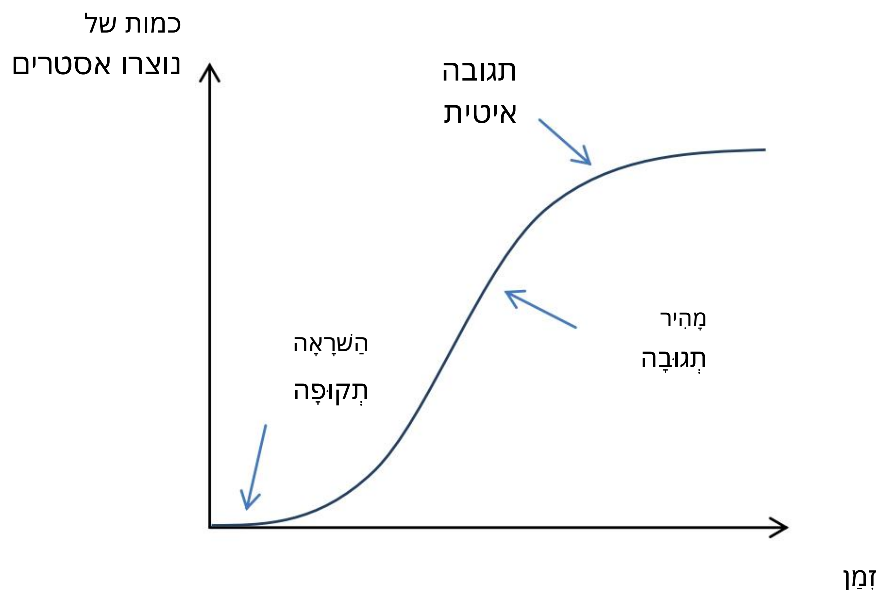
Mittelbach ו-Trathnigg [25]חקרו את הקינטיקה של אשלגן הידרוקסיד (KOH) טרנסאסטריפיקציה מזורזת של שמני חמניות ולפתת ב-25oC, קרוב לסטוכיומטרי תנאים של 3ל-1, ו-3.3 ל-1 יחס מולרי של מתנול לשמן. התוצאות שהתקבלו מהם עבודה ניסויית ביססה מחדש את ההתאמה של המודלים הקינטיים שהציע פרידמן אלet. [21](משוואות 2.1ו-3.2). מיטלבך וטראת'ניג [25]מצאו שהפורוורד קבועי קצב התגובה של משוואה 2.1יהיו בסדר של: k1 < k2 < k3. לכן, ה המרה של טריגליצרידים (TG)לדיגליצרידים (DG)היא שלב קביעת הקצב עבור תגובת טרנסיפיקציה. זה מאושש מאוחר יותר על ידי הממצאים של דרנוקו וצ'ריאן [38], ו-Bambase Jr et. אל. [23].

בנוסף, [25] Mittelbach ו-Trathnigg צפו גם בתקופת אינדוקציה ב- שתי הדקות הראשונות של זמן התגובה לפני ההמרה החלו להתרחש. זה הוסבר על ידי חוסר ערבוב של שמן ומתנול בשלבים הראשונים של התגובה, כאשר שניים ניתן היה לראות שלבים שונים. נוכחות של DGומונוגליצרידים (MG)נוצרה מאוחר יותר עזר לחלב את כל השלבים לתמיסה הומוגנית, וזה היה כאשר הומר התרחש במהירות. לאחר 10דקות של זמן תגובה, קצב התגובה ירד באופן משמעותי שלטענתו מיטלבך וטראת'ניג [25]נובע מהיווצרות שכבת גליצרול. גליצרול אינו מסיס בשלבי השמן (TG, DG ו-MG)והאסטר, אך לזרז יש זיקה גבוהה יותר לגליצרול מאשר לשלב השמן, הגורמת לאובדן זרז לתגובה נוספת בשלב השמן. [25] Mittelbach ו-Trathnigg הדגישו כי גורמים אלה מסבכים את קינטיקה של תגובה ויש לקחת אותה בחשבון.

נוורדיני וג'ו [40]חקרו שוב את ההאסטריפיקציה המזרזת בבסיס קינטיקה של שמן סויה עם מתנול. השפעת טמפרטורת התגובה והערבוב עוצמה, המתוארת על ידי מספר ריינולדס בהתבסס על ממדי האימפלר, הוכנסו התמקדות היחס המולרי של 6ל-1 של מתנול לשמן נשמר קבוע, בעוד תגובות אחרות התנאים דומים Fredman et. -לאל [21]ומיטלבך וטראת'ניג [25].

תואם את הממצאים של Mittelbach ו-Trathnigg [25], Noureddini and Zhu [40]השיג פרופיל עקומה סיגמואידי עבור העלילה של היווצרות אסטרים עם הזמן, המציין תקופת אינדוקציה ראשונית לפני שמתרחשת התגובה (איור 2.13). לכן, ה

ההשערה היא שתגובת טרנסיפיקציה מתחילה בהעברת מסה מבוקרת איטית אזור תגובה, ואחריו אזור תגובה מהיר מבוקר קינטית, ולבסוף איטי אזור תגובה לקראת הסוף כאשר מתקרבים לתנאי שיווי המשקל .[40]



איור 2.13: איור של פרופיל ריכוז עקומה סיגמואידית

הנתונים הניסויים של נוורדיני וג'ו [40]שוב מתיישבים היטב עם התגובה מודל הקינטיקה של Freedman et. אל. [21](משוואות 2.1 ו-3.2). עם זאת, נוורדיני ו Zhu [40]הראה שהתרחשות תגובת ה"שאנט" (משוואה 2.5) היא זניחה ו לא בהכרח כלול כדי לשפר את הביצועים של מודל התגובה המוצע של משוואה 2.3. מספר האימפלר הגבוה יותר של ריינולדס הוכח כמקצר את התקופה של אינדוקציה לפני ההמרה, ובכך מאששת את ההשערה המוקדמת שה- תגובת ההאסטריפיקציה בין שמן ומתנול היא תגובה מבוקרת העברת מסה [40]. עם זאת, ההשפעה של מספר האימפלר ריינולדס הופכת פחות בולטת כאשר גבוה יותר טמפרטורות, מה שמרמז שלטמפרטורה יש השפעה חזקה יותר על קצבי התגובה מאשר עוצמת ערבוב .[40]

בוקוק [41] et. alדנו בסיבות מאחורי פרופיל העקומה הסיגמואידית של ה- ריכוז אסטרים (היווצרות) עם הזמן (איור 2.13)כפי שהתייחסו על ידי Mittelbach and Trathnigg [25], ונוורדיני וז'ו [40]. על מנת לבטל מגבלות העברה המונית זה עלול לסבך את מחקר הקינטיקה, תגובות טרנס-אסטריפיקציה מזורזות בבסיס ביניהן שמני מתנול, סויה וקוקוס בוצעו עם ממס משותף -טטרה-הידרופורן.

הממס המשותף tetrahydrofuranגם שיפר את שיעורי התגובה באופן משמעותי עקב עלייה
מגע מגיב. [41].בוקוק [41] et. alהשיג המרה מקסימלית של שמן למתיל
אסטרים (השלמת תגובה) תוך 7דקות לעומת 30דקות מאת Freedman et. אל., [21],
120דקות על ידי Mittelbach ו-Trathnigg [25], ו-09 דקות על ידי Noureddini ו-Zhu [40].

מצד שני, למרות שעלייה בריכוז הזרז האיצה את
שיעורי תגובה באופן משמעותי, Boocock et. אל. [41]מצא שמידת התגובה לא
לשפר הרבה אם ניתן מספיק זמן תגובה. בנוסף, נעשה שימוש בכמויות גבוהות יותר של זרז
הביא ליבול מוצר נמוך יותר עקב היווצרות סבון (איור 2.6.)מכאן, השימוש בזרז
כדי להגביר את שיעורי התגובה יש להשתמש במשורה בלבד. בוקוק et. אל. [41]בהמשך
הסביר שירידה מהירה בקצב התגובה במהלך התגובה (ה
פרופיל עקומה סיגמואידית) נבע מירידה בריכוז הזרז והשפעת קוטביות
כאשר מתנול קוטבי היה מעורב לשלב השמן הלא קוטבי (כלומר ערבוב לא יעיל).

לסיכום, transesterification-המזורז באמצעות בסיס בין מתנול לשמן
המקור מורכב מסדרה של תגובות הפיכות כפי שמוצג במשוואה 2.1.מתחת ליד
תנאים סטוכיומטריים 6 - 3)יחסי אלכוהול לשמן), התגובה הקדמית היא מסדר שני
(משוואה 2.3), ועבור יחסי אלכוהול לשמן של כ-03, התגובה הופכת לפסאודו-
מסדר ראשון (משוואה 2.4.)יתרה מכך, ביחסים מולרים של 6אלכוהול לשמן או יותר, הפוך
קבועי קצב התגובה (k4-6)קטנים משמעותית מעמיתיהם לתגובה קדימה
(k1-3),לפיכך ניתן להניח בלתי הפיך. לשלב התגובה הראשון של משוואה 2.1יש את
קבוע קצב התגובה הנמוך ביותר (k1)ולכן הוא שלב בקרת הקצב.

חוסר התערובת של שלבי מתנול ושמן הוגדל כדי להשפיע על
קינטיקה של תגובה משמעותית [25, 40, 42].עם זאת, עד כה אין מחקר על ניסיון זה
להפריד ולכמת את "הגבלה של העברה המונית" זו. יש לציין כי הכמותית
מחקר קינטיקה של תגובה על תגובת ההאסטריפיקציה המבוקרת בבירור בהעברת מסה
רחוק בוצע על ידי התעלמות מהתרומה (השלילית) של השפעות ההעברה ההמונית.
זו יכולה להיות הסיבה מאחורי חוסר העקביות הגדולות של קינטיקה של התגובה המדווחת
פרמטרים לתגובת ההאסטריפיקציה, כפי שנדון בסעיף 2.5.2.

2.5.2 פרמטרים קינטיים של תגובה

משוואת חוק ארניוס מבטאת את התלות של קבוע קצב התגובה
עם טמפרטורה, והוא משמש בהרחבה לתיאור הקינטיקה של תגובה מסוימת
(משוואה 2.6) [43, 44] :

— או — – (משוואה 2.6)

ניתן להגדיר את הפרמטרים הקינטיים של התגובה על ידי הגורם הפרה-אקספוננציאלי או
Arrhenius constant (Ar), ואנרגיית הפעלה (Ea). יש לציין כי היחידות עבור
גורם פרה-אקספוננציאלי תלוי ביחידה של קבוע קצב התגובה, אשר בתורו
תלוי בסדר התגובה. חלק מהפרמטרים הקינטיים של התגובה עבור הבסיס-מזרז
תגובת Transesterification- המדווחת בספרות מקובצת בטבלה 2.1.

טבלה 2.1: השוואה של פרמטרי קינטיקה של תגובה עבור תגובת transesterification-השדווחה בספרות

רפ.	זָרָז; שמן Ea (kJ/mol) (יחס מולארי)		טמפרטורה (oC)			מצב תהליך	חומרי מזון
[23]	6:1 שְׁנִיָּה 58.8	3.38 × 10-8 מ'3/mol.s*	25 - 60			אווירה	שמן חמניות
[40]	6:1 שְׁנִיָּה 55.2 (Re = 6200) 57.12 (Re = 12400)	3.95 × 10-6 מ'3/mol.s* 2.96 × 10-6 מ'3/mol.s*	30 - 70			אווירה	שמן סויה
[38]	61.74 לא זמין		50 - 65	שְׁנִיָּה	6:1	אווירה	שמן דקלים
[21]	67.46	לא זמין	20 - 60	שְׁנִיָּה	6:1	אווירה	שמן סויה
[45]	84.1	2.21 × 105 שניות -1	240 - 250 פסאודו-ראשון		18-36:1	סופר קריטי מתנול	שמן Jatropha
[46]	117.0	לא זמין	220 - 235	שְׁנִיָּה	6 – 27:1	סופר קריטי מתנול	שמן סויה
[36]	38.35 (תת-קריטי) 40.94 (על קריטי)	2.67 × 10-4 מ'3/mol.s 1.16 × 10-2 מ'3/mol.s	270 - 350	שְׁנִיָּה	42:1	סופר קריטי מתנול	שמן סויה
[47]	75.94	ש-1	200 - 260 פסאודו-ראשון		36:1	סופר קריטי מתנול	שמן סויה
[48]	85.40	3.613 × 106 שניות -1	200 - 250 פסאודו-ראשון		12 – 36:1	סופר קריטי מתנול	שמן לפתית
[49]	105.0	4.34 × 105 שניות -1	200 - 400 פסאודו-ראשון		60:1	סופר קריטי מתנול	שמן דקלים

*ערכים מופקעים

טבלה 2.1 הציגה מגוון גדול של ערכים שונים שדווחו בספרות עבור פרמטרים קינטיים של תגובה של תגובת ההאסטריפיקציה. לְמַעֵט מאת Ippolitoet. אל. [35], אנרגיות ההפעלה והגורמים הפרה-אקספוננציאליים עבור העל-קריטי תהליך המתנול גבוה בהרבה מהטרנסיפיקציה קונבנציונלית של נוזל-נוזל תַהֲלִיך.

כפי שנדון בסעיף 2.3.4, בתנאים סופר-קריטיים, ה-transesterification התגובה היא תגובה חד פאזי עם מגבלות מינימליות של העברת מסה ועשויה להמשיך עם או בלי זרז. עם זאת, תהליך ההאסטריפיקציה הנוזל-נוזל הקונבנציונלי (בלחץ הסביבה), נשלטת בהעברת מסה כאמור בסעיף 2.5.1. בְּתוֹר שֶׁכַּזֶה, מגבלות העברת המונים במהלך ההאסטריפיקציה של נוזל-נוזל והיעדר כזה מגבלות במהלך התהליך העל-קריטי עשויות להיות הסיבה לרמה הגבוהה בעקביות ערכי Ea שדווחו עבור התהליך העל-קריטי בהשוואה לתהליך הנוזל-נוזל. עם זאת, מנגנון תגובה לא קטליטי שונה לחלוטין במהלך הסופר-קריטי תהליך (סעיף 2.3.4) עשוי להיות גם הסיבה מאחורי הפערים בערכי Ea .

במילים אחרות, פרמטרי התגובה שדווחו עבור הנוזל-נוזל לתגובת טרנסיפיקציה [21, 23, 38, 40] משולבות השפעות העברת מסה, ולכן הן מפוקפק. Santacessaria et. אל. [50] גם הביע ספקות דומים כלפי הקינטיקה פרמטרים שדווחו עבור תגובות טרנסיפיקציה שבהן זמן התגובה עולה על 20 פרוטוקול

2.6התפתחויות אחרונות בעיצוב תהליכים

חלק זה הוא סקירת ספרות על המגמות וההתפתחויות האחרונות של הבסיס-
טכנולוגיית תהליכים מזרזת, בהתאם למטרה של תזה זו, שהיא לתרום
לקראת שיפור תכנון תהליך הביודיזל הקיים. לפי סעיף
2.5.1, חוקרים מצאו אזור מבוקר העברת המונים ראשוני בשלבים המוקדמים
של תגובת ההאסטריפיקציה של נוזל-נוזל, הנובעת מחוסר ערבוב של מתנול
בשמן גורם זה השפיע באופן ניכר על קינטיקה של התגובה (טבלה .(2.1

אמנם עד כה אין מידע זמין שמכמת באופן ספציפי את המסה הזו
התנגדות העברה וכיצד היא משפיעה על הקינטיקה, אולם ישנם מאמצי מחקר ש
מכוון לשיפור העברת החום והמסה בין מגיבים כדי להעלות את קצבי התגובה,
כך מצמצמים את זמן השהייה של הכור ואת גודלו. זה מושג באמצעות השימוש ב
עיצובי כורים חדשניים. חלק מההתפתחויות האחרונות הללו מסוכמות בטבלה .2.2

טבלה 2.2: התפתחויות אחרונות בתכנון התהליך המזרז בבסיס לייצור ביו-דיזל (כורים חדשניים)

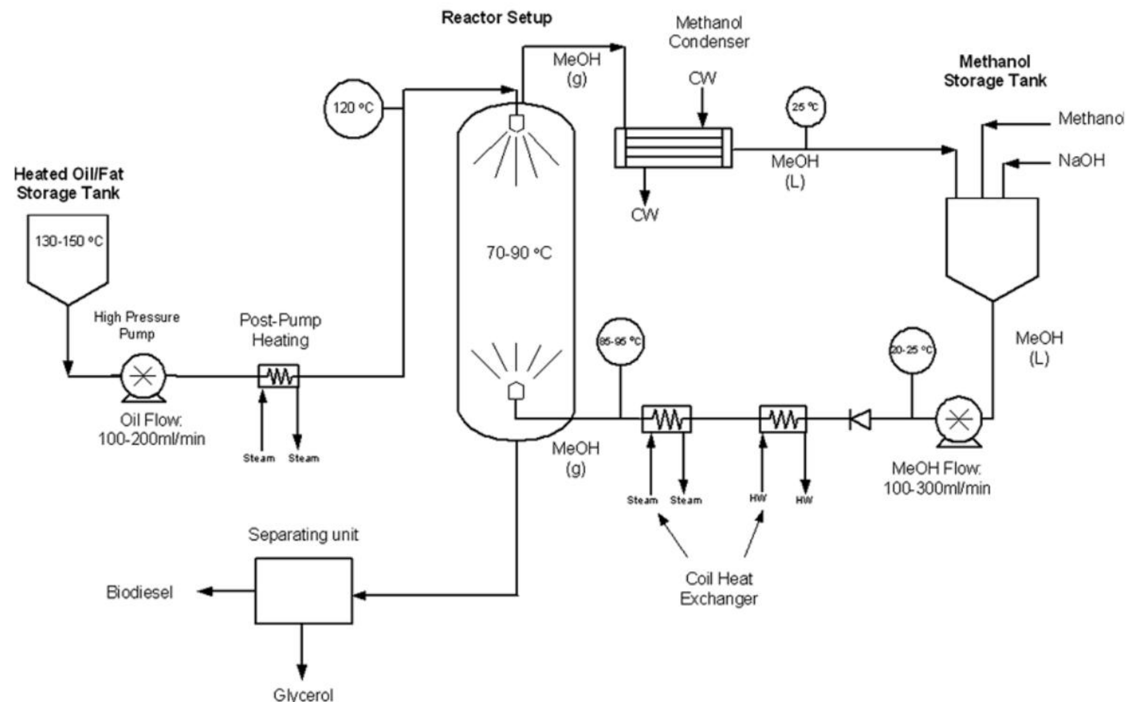
רפ.	[illegible]; המרת שמן		זמן מגורים (פרוטוקול)		אלכוהול: שמן (יחס מולארי)		
[51]	92.2%; 97.5%	מעבדה	5	60 טור ארוז, זרם משותף	6:1	שמן דקלים מזוקק	
[50]	מַעבָּדָה	98.34%, 98%	0.5	60 צלחות גליות מחממות חַלְפָן	6:1	שמן סויה	
[52]	לא דווח; 98.9%	מעבדה	1 - 2	60 טנק מעורבב עם חימום במיקרוגל	6:1	שמן סויה	
[53]	99.6%; 99.2%	מעבדה <	10	60 כור ורימה מתנודת	1.5:1	שמן לפתית	
[54]	מַעבָּדָה לא דווח 97.3%		0.72	60 מיכל ארוזה מסתובבת	6:1	שמן סויה	
[55]	לא דווח, 98%	מעבדה	3	60 כור עדוץ צר	6:1	שמן קנולה	
[56]	95.1%; 94.4%	מעבדה	3	65 זיקוק תגובתי עמודה (מגש).	4:1	שמן קנולה	
[57]	לא דווח; 95%	מעבדה <	10	38 - 40 טנק-זרף עם מתמר קולי	7.5:1	שמן דקל מזוכך	
[1]	טַיָס	לא דווח; 96% <	8 שניות	כור ריסוס גז-נוזל חלב בקר אכיל 120 - 70	1 : 40 - 30		

טבלה 2.2 מציינת התקדמות טובה מאוד לקראת שיפור התהליך הנוכחי
עיצוב לייצור ביו-דיזל באמצעות הגדלת קצבי התגובה והפחתת זמני התגובה
(כפי שמודגש בסעיף 2.4, עמוד 21). יצוין כי עבודת בהזדי ו
פאריד [1] בולט מהשאר בגלל סידור הגז-נוזל הייחודי שלו עבור
תגובת טרנסיפיקציה (מתנול אדים וטיפות שמן מרוססות) בניגוד לנוזל-
נוזל, שלא לדבר על זמן שהות התגובה הנמוך ביותר כפי שמוצג בטבלה 2.2.
יתרה מכך, טכנולוגיית הגז-נוזל של בהזדי ופאריד [1] היא גם ללא ספק הראשונה שיכולה
כדי להתגבר על שיעורי תגובה איטיים ובעיות הקשורות להתאוששות מתנול (סעיף
2.4, עמוד 21) בו זמנית. עיצוב תהליך חדשני וטכנולוגיה זו מתוארים ב
סעיף 2.6.1.

2.6.1 תגובת טרנסיפיקציית גז-נוזל באמצעות כור ריסוס

שיעורי התגובה בכור הריסוס של בהזדי ופאריד [1] הם עצומים
השתפר עקב השימוש בטמפרטורות תגובה גבוהות יותר שאינן מוגבלות עוד על ידי ה
נקודת רתיחה של מתנול (~65oC). לשלב השמן המרוסק יש גם ממשק גבוה מאוד
אזור להעברה המונית [1, 2].

איור 2.14 הוא ייצוג סכמטי של הרצף למחצה של בהזדי ופאריד [1]
עיצוב תהליך. חלב בקר שחומם מראש מוזן דרך פיית ריסוס דלק לצורך אטומיזציה באמצעות
משאבת לחץ גבוה. גודל טיפות השמן המרוסקות תלוי בטמפרטורה של השמן
(צמיגות ומתח פני השטח). בטמפרטורות הזרקה של Co021-ו90oC , בהזדי ופאריד
[1] השיג טיפות עדינות בקוטר 200ו-021 מיקרומטר בהתאמה. הזרז נתרן
הידרוקסיד (NaOH) מומס במתנול טהור ליצירת זרז של 5.0 גרם/ליטר במתנול
פִּתָרוֹן. תמיסה זו מאוידה ומוזנת מתחתית כור הריסוס כפי שמוצג ב
איור 2.14.



איור :2.14תהליך ההאסטריפיקציה בין גז-נוזל באמצעות כור ריסוס [1]

עם קצב זרימת שמן ומתנול של 10ליטר לשעה ו-2.71 ליטר לשעה
בהתאמה, המרת שמן מקסימלית של 96%מושגת תוך כ-8 שניות .[2]ה
היחס המולרי של מתנול לשמן היה גבוה במיוחד ב-03 עד 1-ל40, אבל זה לא נחשב
חולשה לתהליך מכיוון שניתן לשחזר את עודפי המתנול לשימוש חוזר ללא
כל שלבי טיהור נוספים .[1, 2]

אופייני לכל תהליך טרנסאסטריפיקציה מזורז בסיס, בהזדי ופאריד [1]
התגובה רגישה גם לחומצות שומן חופשיות ולחות, ולכן גם רגישה לסבון
היווצרות (איור .(2.6עם תכולת חומצות שומן חופשיות מעל 1%משקל של שמן הזנה, לא
התרחשה תגובת טרנסאסטריפיקציה .[2]בהזדי [2]דיווח גם כי טמפרטורת התגובה,
טמפרטורת הזרקת שמן (המשפיעה על גודל הטיפות המרוסקות) וקצב זרימת המתנול
(ולכן לכמות הזרז בכור) הייתה השפעה משמעותית על הכור
ביצועים .[2]לאחר שטיפה עם מים חמים חומציים עדינים כמה פעמים, ביו-דיזל מטוהר
נבדקו דגימות שהופקו מכור הריסוס ונמצאה איכותו תואמת
תקני ASTM D 6584 ו-EN 14103עבור אסטרים מתיל כדלק .[2]

למרות שהתוצאות של בהזדי ופריד [1, 2]הוכיחו שכור הריסוס הוא
מסוגל לזרז את תהליך ההאסטריפיקציה המזרזת בבסיס, חקירת ה

איור 2.14משוכפל מ-[1]; באדיבות Elsevier(עיין בנספח ד2).

קינטיקה של תגובה ומנגנונים ממשיים המתרחשים במהלך התהליך המהיר עדיין לא קיימות נַעֲשָׂה. הסיבה לכך היא שהתנאים האיזוטרמיים באמת בתוך כור הריסוס אינם מושגים עקב למערכות חימום לא יעילות בשימוש, ומכאן שמפריעות לביצוע עבודת דוגמנות מהימנה מאת בהזדי ופאריד [1, 2]בזמנו.

2.7סיכום ומטרות תזה

לסיכום, בעוד ששיטת transesterification-המזורזת הבסיס כפופה ל-
תגובה בלתי רצויה לסיבון, היא נותרה הדרך האפשרית ביותר לקנה מידה מסחרי
ייצור ביו-דיזל בהשוואה לתהליכים חומציים, אנזימטיים ולא קטליטיים.
שיפור נוסף לטכנולוגיה זו יכול להיעשות על ידי טיפול בכשלונות של זה
תַהֲלִיך. תזה זו מתמקדת בשיפור טכנולוגיית התהליך על ידי זירוז התגובה
שיעורים באמצעות טמפרטורות גבוהות יותר; ועל ידי ביטול התנגדות העברת מסה אשר נובעת
אי-התערבותם של המגיבים.

כצעד ראשון לקראת שיפור קצב תגובת ההאסטריפיקציה, התגובה שלו
קינטיקה נחקרת. מסקירת הספרות, עולה כי הנוזל-נוזל
תגובת טרנסיפיקציה היא אכן תהליך מבוקר העברה המונית. חוקרים קודמים
שילבו את ההתנגדות להעברת מסה זו בעת ביצוע מחקרים קינטיים ובכך
התוצאות שהתקבלו מוטלות בספק. לפיכך, יש צורך לבודד ו/או לכמת את המסה
העברת התנגדות כמונח עצמאי. זה לא דווח בקיים
ספרות עד כה

יתר על כן, מזוהה כי שיפור העברת המסה בין המגיבים הוא המפתח
לשיפור קצבי תגובת ההאסטריפיקציה. זה בתורו משפר את הזרם
טכנולוגיית תהליך ועיצוב, מטרת עבודת הגמר. בין הספרות שנסקרה, בהזדי
ופאריד [1]פיתחו טכנולוגיה אטרקטיבית וחדישה שבה גז-נוזל
מערכת תגובת טרנסיפיקציה משמשת לראשונה בתולדות הביודיזל
מחקר [1] Behzadi ו-Farid השיגו המרה של 96%לביודיזל באיכות גבוהה ב-8
שניות באמצעות כור ריסוס גז-נוזל, בו טיפות שמן אטום מגיבות עם מתנול
קִיטוֹר

תגובת הגז-נוזל מהירה מאוד בגלל השימוש בטמפרטורת תגובה גבוהה
שאינו מוגבל עוד על ידי נקודת הרתיחה של מתנול .(65oC)אזור ממשק גדול עבור
מגע מגיב עקב הטיפות העדינות 200 - 120)מיקרומטר קוטר) שנוצרו הוא גם
גורם תורם על ידי שימוש במתנול בשלב האדים, [1] Behzadi ו-Faridגם
ביטלו את שלב ההפרדה והטיהור של מתנול יקר לעתים קרובות. עם זאת, חקירה
למנגנון התגובה והקינטיקה של התהליך המהיר הזה עדיין לא להתבצע.

לפיכך, מטרת המחקר של עבודת גמר זו היא לחקור את הקינטיקה והמנגנון של
טרנספורציית גז-נוזל של טיפת שמן בודדת עם מתנול אדים, מזורזת על ידי
נתרן מתוקסיד. זה נעשה באמצעות ניתוח קינטיקה של התגובה באמצעות א
מודל מתמטי המספק הבנה בסיסית לגז המזרז-בסיס-
תגובת טרנסיפיקציה נוזלית. הדגם צריך להתאים לעיצוב ולהגדלה
מטרות. בנוסף, מודל זה חייב להיות מסוגל גם לכמת את העברת ההמונים
"תרומה" ומבטאים אותה כמונח מבודד ועצמאי. זה מאפשר את
קביעת הפרמטרים הקינטיים של התגובה "האמיתיים" -קבוע קצב תגובה, הפעלה
אנרגיה ו- .Arrhenius contant

פרק 3: העברת טיפות והמונים שיקולים

3.1 מבוא

כצעד ראשון לקראת מודלים של תגובת ההאסטריפיקציה של גז-נוזל
בין טיפות שמן עם אדי אלכוהול, הבנה של טיפות נוזלים ושלו
מאפיינים הידרודינמיים חיוניים. טיפות שמן בקוטר 100 -200 מיקרומטר כמו בסס
עבודתו של בהזאדי [1], וטיפות שמן בקוטר 400 - 500 מיקרומטר שנוצרו בעבודה זו הם
מעניין פרק זה מציג מידע תומך עבור עבודת הדוגמנות אשר
נוגע לטיפות נוזלים ולשיקולי העברת המונים. זה כולל מידע על
פירוק של סילוני נוזלים אשר מיושמת לעתים קרובות כשיטה הבסיסית ליצירת טיפות נוזלים.
נדונה התנועה וההתנהגות של טיפות נוזל אלו הנופלות בתווך גזי
הַבָּא. לאחר מכן, מודלים ומתאמים עבור מקדם העברת המסה של הסרט הנוזל בתוך נפילה
טיפות נדונות בחלק האחרון של הפרק.

3.2 שיקולי טיפות

3.2.1 היווצרות טיפות נוזלים על ידי פירוק סילוני נוזלים

סילון נוזל חופשי הנוסע בתווך גזי יתפרק או יישבר בעצם
למעלה לטיפות [58]. התפרקות של סילון נוזלים נובעת משילוב של כוחות כלומר:
אנרגיית פני השטח, אנרגיה קינטית וכוחות גזירה. כל אחד מהכוחות הללו ממלא תפקיד בהשפעה על
אופן התפרקות סילון הנוזל. ככזה, ניתן לסווג פירוק סילון נוזלי
כמה משטרים ייחודיים כפי שיפורט להלן.

נעשו ניסיונות מוקדמים לסווג את המשטרים השונים של פירוק סילון נוזלי
מבוצע על ידי רבים [59-61]. מחקרים מוקדמים אלה קבעו כי המנגנון של סילון נוזלי
הפרידה תלויה בתכונות ההידרודינמיות של סילון הנוזל. ארבעת המשטרים העיקריים
ניתן לזהות את התפרקות סילון הנוזל לפי סדר הגדלת מהירות הסילון: [62, 63]

אֲנִי. משטר מטפטף
ii. משטר פירוק סילון ריילי
iii. משטר פרידה ראשון בעקבות רוח

iv.משטר פרידה שני כתוצאה מרוח נגד משטר האטומיזציה

במשטר הטפטוף, טיפות נוזל "נקרטות" ליד הזרבובית עקב כוח משיכה ומתח פני השטח. טיפות הנוצרות בטפטוף הן כמעט פי שניים קוטר הזרבובית או יותר. יש לציין כי מהירות הנוזל במשטר זה נמוך מדי להיווצרות מוצלחת של סילון נוזלי. היווצרות של סילון נוזל אפשרי רק כאשר הנוזל עובר מעבר למהירות הזריקה המינימלית.

מהירות ההזרקה המינימלית מוגדרת כמהירות הנמוכה ביותר של הנוזל היוצא מהזרבובית הנדרשת להיווצרות מוצלחת של סילון נוזל במקום טפטוף. ה ניתן לחשב את מהירות הסילון המינימלית על ידי ביצוע מאזן אנרגיה סביב הסילון זרבובית חוק שימור האנרגיה דורש שקצב זרימת האנרגיה הקינטית מה-

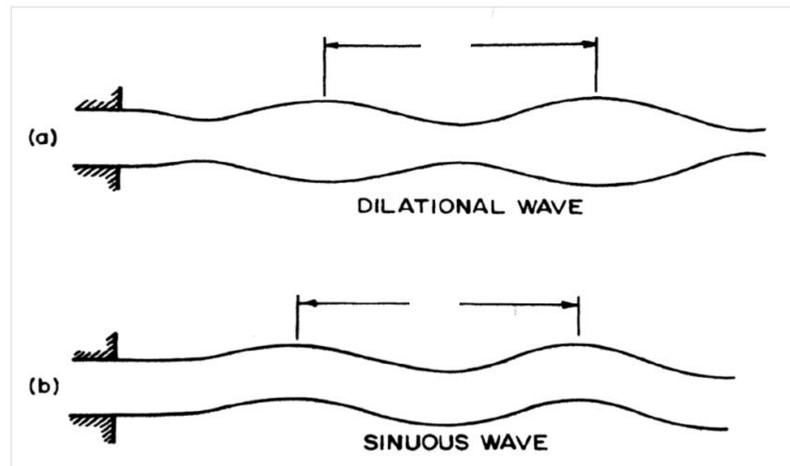
$\frac{dE}{dt}$ נוזל לפני הופעתו חייב להיות שווה לסכום האנרגיה הקינטית של הנוזל העולה

$\frac{dE_k}{dt}$ סילון וקצב העלייה באנרגיית פני השטח להיווצרות משטח סילון חדשים מתמדת

$\frac{dE}{dt}$ $\frac{dS}{dt}$ [64]: להצליח ליצור סילון נוזלי, חייב להיות גדול מ

(משוואה 3.1)

במשטרי הפרידה של ריילי ושל הרוח הראשונה, המצב של משוואה 3.1 נפגש וסילון הנוזל שנוצר נתון להפרעות סימטריות של גל התרחבות (איור 1.3(א)). הפרעות אלו מובילות לצוואר לאורך הסילון ולבסוף להיווצרות של זרם טיפות, כמתואר על ידי התיאוריה של ריילי [58]על אי יציבות סילון נוזלים הַבָּא.



איור 3.1: מבנים אופייניים של גלי הפרעה לאורך סילון נוזלי [65]

התיאוריה של אי יציבות סילון נוזל פותחה על ידי ריילי [58]בהתבסס על הניתוח של רמה. מישור (כפי שצוטט ב-[56]) הראה שסילון נוזל גלילי המוזרק לאוויר הוא כאשר אורכו עולה על הקוטר שלו אינו יציב כי שתי טיפות עם קטן יותר בשילוב במקום זאת ניתן ליצור שטח פנים. מצד שני, החלוץ של Savart(כפי שצוטט ב[46]). חקירה של התפוררות סילון נוזלי הגיעה למסקנה כי: (i)עבור קוטר סילון קבוע, ה אורך התפרקות של סילון עומד ביחס ישר לשורש הריבועי של הראש המניע את הסילון, וכן (ii)עבור מהירות סילון קבועה, אורך ההתפרקות של הסילון הוא פרופורציונלי ישר לו קוטֶר.

התיאוריה של ריילי [58]לגבי אי יציבות סילון קובעת שסילון נוזלי חסר צמיג בעל אינסוף האורך נתון להפרעות באורך גל טבעי עקב אווירודינמיות ומתח פני השטח פעולות הצמיחה של הפרעות כאלה מובילה כתוצאה מכך לצוואר לאורך הסילון והוא מאוחר יותר הוא מתפרק לזרם של טיפות. איור 3.2 הוא המחשה מוגזמת של את התופעה הזו. אורך הפרידה, L(איור 3.2) הוא פי כמה מקוטר הסילון (dj)ו טיפות שנוצרות הן גדולות יותר או בסדר קוטר הסילון, אבל קטנות יותר אלו שנוצרו במשטר הטפטוף .[65].

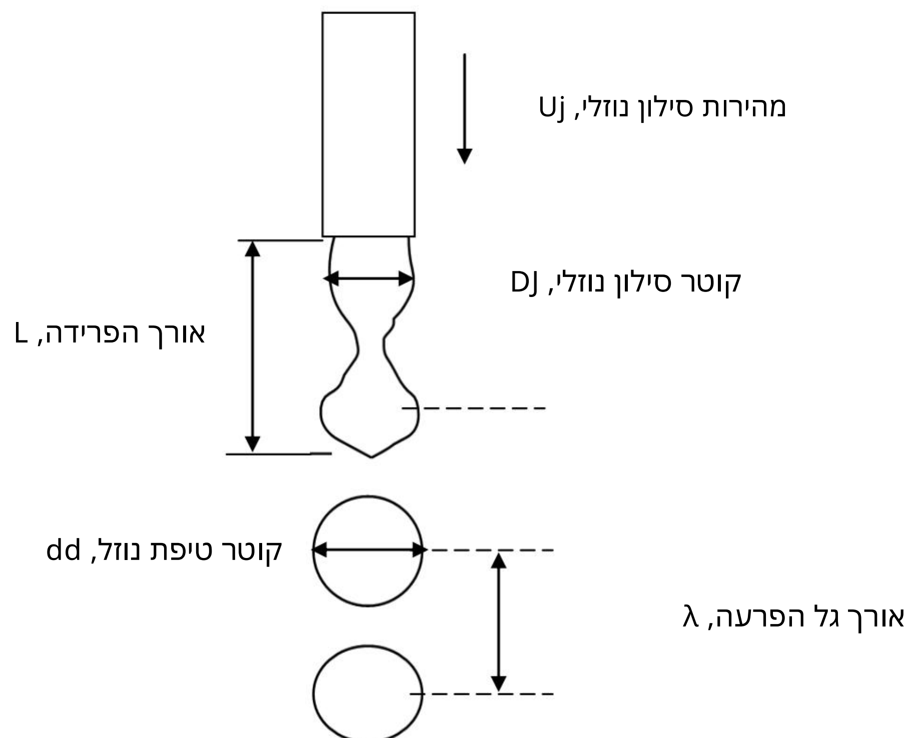
הניתוח המתמטי של ריילי [58]קובע כי בתנאי זרימה למינרית, כל אורכי גל ההפרעה שגדולים מההיקף של סילון נוזל לא צמיג לגדול סילון נוזלי נחשב למינארי אם זרימת הנוזל מיד לפני יציאת הזרבובית נמצא מתחת למספר ריינולדס קריטי ;Rej)משוואה (3.6של כ-0232 .[66]. עם זאת, אורך הגל ההפרעה עם קצב הצמיחה הגבוה ביותר שולט ובסופו של דבר שולט בפירוק הסילון לטיפות. על ידי התעלמות מההשפעות של צמיגות נוזל ו

האוויר שמסביב, ריילי [58]השתמש בגישת ניתוח ליניאריזית כדי לחזות את המהיר ביותר אורך גל גדל הפרעה כלומר אורך הגל האופטימלי להתפרקות לטיפות) ומצא:

3.2) משוואה)

משוואה 3.2תקפה רק לתנאים למינריים (Rej < 2320)וללא השפעה עקב צמיגות נוזל בהנחה שכל חלק של גליל הנוזל "4.51dj"יוצר בסופו של דבר אחד ירידה כדורית בודדת, נפח הגליל האמור מוגדר להיות שווה לנפח של a תחום להשיג:

3.3) משוואה)



איור 3.2: איור של התפרקות סילון נוזלים עקב הפרעות באורך גל כפי שמתואר על ידי ריילי [58]

Machine Translated by Google

מתוך משוואה 3.3, התיאוריה של ריילי [58] חוזה היווצרות של טיפות נוזלים עם
קוטר פי 1.89 מקוטר סילון הנוזל. יש לציין שהתעלמו מריילי [58]
ההשפעות של צמיגות הנוזל והאוויר שמסביב. במילים אחרות, ריילי [58]
הניתוח הוא על סילון נוזל לא צלול המוזרק לאווירת ואקום. אז, היווצרות טיפה
המנגנון נובע מכוחות מתח פני השטח בלבד.

טיילר [67] צילם תצלומים של התפוררות סילון נוזל ומדד את
תדירות היווצרות טיפה כפונקציה של אורך הגל של הפרעת סילון הנוזל. כַּספִּית,
נבדקים סילוני מים ואנילין של 200 < Rej < 7000. התוצאות שלו (משוואה 3.4) חושפות
הסכמה קרובה עם תחזיות ריילי [58] (משוואה 3.3). ההסכם הקרוב הזה
אימת את הגישה האידיאלית של ריילי [58] למרות שהנוזלים בפועל הם צמיגים ו
נתון להשפעות האוויר שמסביב (ועשויות להיות סוערות) [65].

(משוואה 3.4)

ובר [68] הרחיב גם את הניתוח של ריילי [58] כך שיכלול צמיגות נוזלית
משפיעות באמצעות פרמטרי סילון הנוזל:

(משוואה 3.5)

עם משוואה 3.5 מניחים סילון נוזל לא צמיג (
מִפְרָט = 4.44 dj, שזה קרוב מאוד למשוואה 3.2 של ריילי [58]. הניתוח של
ובר [68] מאומת על ידי ההסכמה הטובה שלו עם עבודתו הניסיונית של הנליין [60] באמצעות
סילוני מים נוזליים (μ=0.001 Pa.s), שמן גז (μ=0.0084 Pa.s), גליצרול (μ=0.092 Pa.s) ו
שמן קיק (μ = 0.84 Pa.s). שמן סויה מחומם (80 - 100oC) לשימוש בעבודה זו יש א
צמיגות של 0.003 - 0.007 Pa.s.

המשטר המושרה השני מתרחש עם עלייה נוספת של מהירות הסילון, כאשר ה
גלי הפרעה הופכים אקראיים וא-סימטריים יותר, וכך נוצרים גלים מתפתלים
(איור 1.3(ב)). התפוררות מתרחשת בקוטר סילון רבים במורד הזרם ומייצרות טיפות כאלה
קטנים מקוטר הסילון. עלייה נוספת של מהירות הסילון לאחר מכן מובילה למערבולת
ולבסוף התפרקות אקראית ואלימה במשטר האטומיזציה. במשטר האטומיזציה,

ההתפרקות מתחילה ביציאה מהזרבובית ומייצרות טיפות קטנות בהרבה מהסילון קוטר .[65]טיפות חלב הבקר המותכות במגדל הריסוס של בהזדי ופריד [1]הן מיוצר באמצעות אטומיזציה.

ההגדרה של משטרי פירוק סילון שונים מכירה בהתנהגות של סילון התפרקות תלויה מאוד בשילוב של כוחות: כבידה, פנימי, משטח מתח וכוחות צמיגים. כוחות אלו יכולים להיות מיוצגים על ידי בני הזוג ריינולדס, וובר ו מספרים :[69]

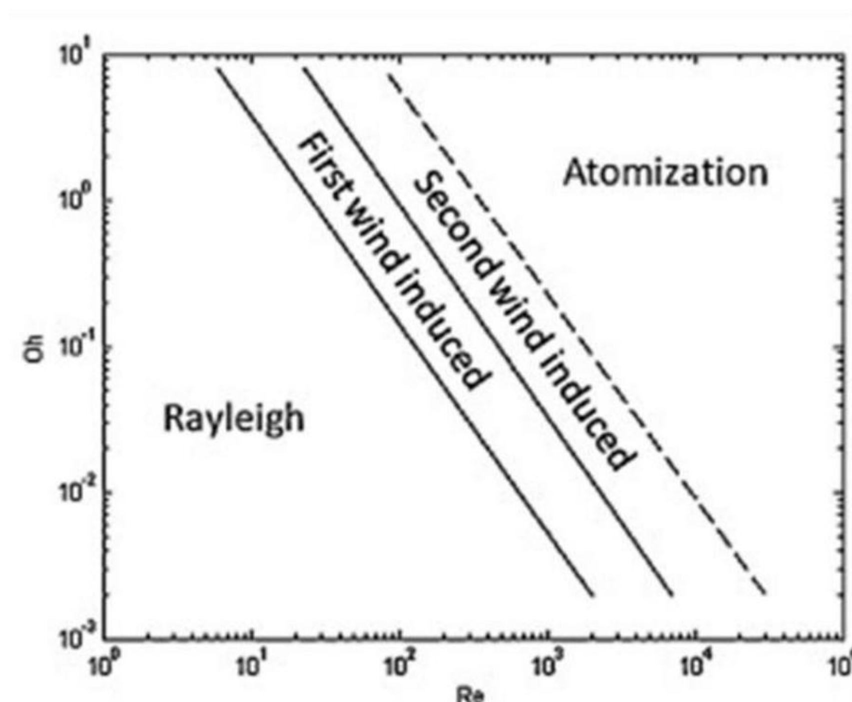
(משוואה 3.6) מספר ג'ט ריינולדס,

(משוואה 3.7) מספר וובר (שלב נוזלי),

(משוואה 3.8) מספר ובר (שלב גז),

(משוואה 3.9) מספר הבעלים,

תחילתם של משטרי פירוק סילון נוזלים שונים מוגדרת על ידי תרשים אוהנסורגה (איור 3.3), שפותח לראשונה על ידי Ohnesorge [59], אחר כך משוכלל על ידי Miesse [61] ו-Reitz [62].



איור 3.3: תרשים אוהנסורגה (כפי שניתן לראות ב-[07])

*איור 3.3 משוכפל מ-[07]; באדיבות Elsevier (עיין בנספח ד3).

לאחרונה קבעו לין וריץ [69] את הקריטריונים להתרחשות עבור השונה
משטרי פרידה במונחים של We_G ו-Oh, We, מה שמחמיא לתרשים Ohnesorge
(איור 3.3).

הקריטריונים למשטר הפרידה של ריילי:

(משוואה 3.10) $We_L > 8$ ו- $We_G < 0.4$

הקריטריונים למשטר הראשון המושרה ברוח:

(משוואה 3.11) $1.3 + 3.41\ Oh^{0.9} < We_G < 13$

הקריטריונים למשטר השני המושרה ברוח:

(משוואה 3.12) $13 < We_G < 40$

הקריטריונים לאטומיזציה:

(משוואה 3.13) $We_G > 40$

כעת, כאשר מנגנון היווצרות הטיפות והמשטרים השונים של סילון
הפרידה הוגדרו, הסעיף הבא (סעיף 3.2.2) מתאר את ההתנהגות של
טיפות שנוצרות.

3.2.2 תנועה של טיפות נוזלים במדיום גזי

תנועת חלקיקי הנוזל (טיפות או בועות) נופלות או עולות בנוזל היא לעתים קרובות
מתואר באמצעות חוק סטוקס שבו מניחים זרימה זוחלת. חוק סטוקס לצמיג
זרימה מסוגלת לחזות את התנהגותם של חלקיקים נוזליים או מוצקים בעלי טיפת ריינולדס
מספרים קטנים מ-0.1 :[71, 72]

(משוואה 3.14) ——— מספר טיפה של ריינולדס,

לתנועה של טיפות נוזל הנופלות בתווך גזי עקב כוח הכבידה, הסטוק'ס
משטר הזרימה ישים רק לטיפות קטנות במיוחד. עם זאת, טיפות קטנות כאלה הן
לעתים נדירות נתקלים בפועל בפועל .[72]במילים אחרות, טיפות נוזל הנופלות בגז
בינוני ככל הנראה יש אדום .1.0 <<אף על פי כן, בשל הצפיפות הגדולה שלו ביחס ל
גז שמסביב, מניחים שהתנועה של טיפת נוזל בתווך גזי זהה
לזה של כדור נוקשה בעל ממדים זהים ונופל במדיום דומה .[71]

צורת טיפת נוזל תלויה מאוד בגודלה (קוטר, (ddפני השטח שלה
מתח (σ)וצפיפות (ρL).טיפות נוזלים שנופלות בגז הוכחו כשומרות על א
צורה כדורית, צורה אליפסואידית (כמו שעועית) או תנודה סביב צורה כדורית. ה
מצב שבו טיפות נוזל הנופלות בגזים עקב האצת כבידה .(g)
לשמור על צורה כדורית ניתן על ידי :[73]

(משוואה 3.15)

המהירות הסופית של טיפת נוזל נופלת חופשית נגזרת על ידי התחשבות באיזון
של כוחות הפועלים עליו. במצב יציב, כוח הכבידה שווה לכוח הגרירה הפועל עליו
טיפת הנוזל כפי שמוצגת במשוואה :[71] 3.16

(משוואה 3.16)

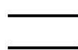
בהנחה שהטיפה שומרת על צורתה הכדורית (כלומר נוספה משוואה .(3.15
מְרוּצֶה); ניתן לקחת את מקדם הגרר כ-5.0, שהוא מקדם הגרר עבור קשיח
כדורים לפיכך ניתן לכתוב את המהירות הסופית של הטיפה במונחים של קוטר הטיפה
(dd)כפי שמוצג במשוואה .3.17במקרה של טיפות מים נופלות באוויר, זה מתאים
לטיפות בגדלים 1.0 - 0.2מ"מ בקוטר .[71, 72, 74]

(משוואה 3.17)

לטיפות נוזל גדולות יותר שנופלות חופשיות שאינן עוד כדוריות לפי
משוואה ,3.15מהירותה מפסיקה ללכת בעקבות משוואה .3.17על פי חוק ברנולי,
צפויה "השטחה" של הטיפה בגלל הפרש הלחצים בין הקדמי לאחור

חלקים מהטיפה, שהיא תוצאה ישירה של מהירותה היחסית לגז שמסביב.
לחץ נימי בתוך הטיפה פועל נגד הפרש לחץ זה ומונע עוד
דפורמציה מכאן הצורה אליפסואידית או דמוית שעועית .[71]

בהתחשב בכוחות ברנולי ובכוחות נימיים עקב מתח פני השטח,
נגזרת המהירות המשוערת של הטיפות המעט גדולות והאליפסואידיות הללו (משוואה
3.18) [71].



(משוואה 3.18)

משוואה 3.18 מרמזת שמהירות הטיפה אינה תלויה כעת ב-
קוטר אבל עומד ביחס ישר לעוצמת הצפיפות שלו וגם למתח הפנים.
ככל שמהירות הטיפות גבוהה יותר, כך מידת העיוות שהיא חווה גבוהה יותר, המובילה אליו
יותר "השטחה" של הטיפה ובכך הגדלת שטח החתך (as) ו
לאחר מכן ההתנגדות ההידרודינמית. בנוסף, טיפות עם מתח פנים חזק
יש דפורמציה פחות בולטת ולכן, מהירות הנפילה שלו עולה. שימוש בטיפות מים
נפילה באוויר, התחזיות של משוואה 3.18 קרובה לערכים ניסויים עבור טיפות גדולות יותר
בקטרים שבין 4.0 - 6.0 מ"מ. [71, 72]. גאן וקינזר [74] מדדו טרמינל
מהירות של טיפות מים נופלות באוויר עומד בקוטר של 4.0 - 6.0 מ"מ להיות 8.8 - 9.2 ס"מ לשנייה
בעוד שמשוואה 3.18 חזתה 7.1 - 7.7 ס"מ לשנייה.

משוואות 3.15 עד 3.18 מתארות את התנועה וההתנהגות של טיפות נוזל הנופלות ב
תווך גזי בגלל כוחות הגזירה הפועלים על פני הטיפה במהלך הנפילה,
לחוקרים רבים יש יותר תנודות ועיוותים אפשריים בצורת הטיפה
הכיר בנוכחות של זרימת דם פנימית בתוך טיפות נופלות .[75] פְּנִימִי
מחזור בתוך טיפות נופלות צפוי להשפיע על כל מעבר מסה לטיפות אלו. ה
הדיון בהעברת מסה לטיפות נוזלים מוצג בהמשך בסעיף 3.3.

3.3 שיקולי העברה המונית

כמו במודל של כל פעולות גז-נוזל, חשוב קודם כל לקבוע השלב הקובע את התעריף, אם בכלל, של התהליך הכולל. בתרסיס [1] של בהזדי ופריד בכור, נעשה שימוש באדי מתנול טהור, ותגובת ההאסטריפיקציה של שלב הנוזל בתוכו טיפות השמן העדינות (קוטר 200 - 120 מיקרומטר) צפויות להיות מהירות כפי שמצוין על ידי גבוה המרה לביודיזל תוך זמן תגובה קצר מאוד של 8 שניות. בנוסף לעובדה שהפיצול של מין בשלב הגז לרוב גבוה לפחות בסדר גודל מאשר בשלב הנוזלי [76], סביר להניח שהטרנסיפיקציה של גז-נוזל התגובה בין טיפות שמן במתנול אדים היא תהליך מבוקר סרט נוזלי.

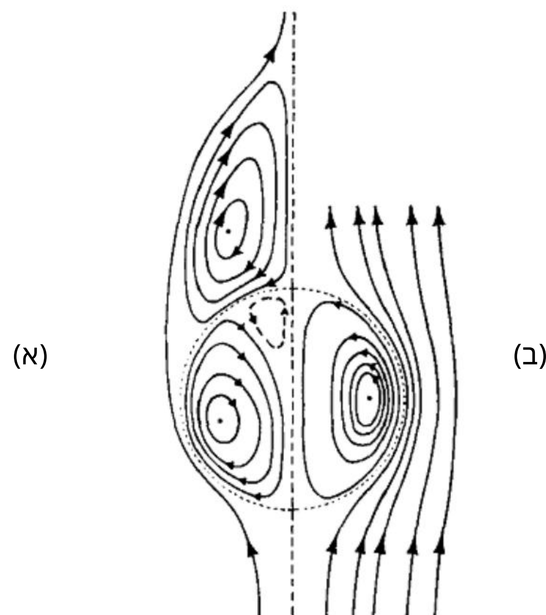
לפיכך, חלק זה מציג מידע על חקר העברת מסה (ספיגת גזים) בתוך טיפות נוזל נופלות שנוצרו על ידי אטומיזציה כפי שהתרחשה אצל בהזדי ופאריד [1] כור ריסוס. טיפות שמן סויה בקוטר 400-520 מיקרומטר מיוצרות על ידי ריילי גם הפרידה בעבודת הניסוי של עבודת הגמר הזו מעוררת עניין.

ישנם מספר דגמי דיפוזיה בסיסיים כגון הסרט, חדירה וחידוש פני השטח תיאוריות שניתן להשתמש בהן כדי לחזות מקדמי העברת מסה [77]. עם זאת, תוצאות אמפיריות עבור מקדם העברת המסה של הסרט הנוזלי בטיפות נוזל במהלך ספיגת גז פיזית לא תומכים בדגמים אלה [78]. עובדים רבים הבחינו כי מדד העברה המונית המקדמים גבוהים משמעותית [73].

ההשערה המוקדמת ביותר נהגה להסביר פערים כאלה בין המציאות מדידות של מקדמי העברת המסה של הסרט הנוזל ותחזיות המודל הן נוכחות של תגובות כימיות בתוך טיפת הנוזל. עם זאת, גם עם השמטה ברורה בהסתברות לתגובות, עדיין שוררים שיעורי ספיגה גבוהים יותר. לכן, משהו אחר יש לחפש הסבר. הסיבה הסבירה ביותר היא של זרימת דם פנימית בתוך טיפת נוזל עצמה, מה שמשפר את חידוש פני השטח להעברת מסה [73, 79]. באחר מילים, לא ניתנה שיקול מספיק לקצב חידוש פני השטח עקב פנימי מחזור של טיפות נוזלים. סעיף 3.3.1 מתאר את התרחשות מחזור הדם הפנימי בתוך טיפות נוזל

3.3.1מחזור פנימי בטיפות נוזלים

זרימת דם פנימית בתוך ירידה או עלייה של ירידת נוזל בנוזל אחר נגרמת על ידי כוחות גזירה המועברים על פני הממשק בזמן שהטיפה נעה. כוחות הגזירה האלה יוצרים מערבולת זורמת בתוך הטיפה. זה פורסם ומתואר לראשונה על ידי האמרד (כפי שצוטט ב [80](איור 3.4). זרימת דם פנימית מפותחת הוכחה כנוכחת דרך עדות צילומית של טיפות מים קטנות עד 355מ', הנופלות במהירות סופית באוויר [81].



איור 3.4: דפוסי זרימה בתוך ומחוץ לטיפה כדורית מושלמת נופלת לפי: (א) תצפיות ניסיוניות, ו-(ב) תחזיות של Hadamard בהנחה של זרימה אידיאלית של סטוק [81]

בנוסף, מחזור הדם הפנימי עשוי להיגרם גם מתנודות טיפה במהלך ו זמן קצר לאחר היווצרות מה שמוביל לחידוש מהיר של פני השטח בממשק הטיפה ו ייצור אפקט "ערבוב" המשפר את קצבי העברת המסה באופן משמעותי [73, 80].ה הוכח כי שלב יצירת הטיפות ממלא תפקיד חיוני בקביעת מידת מערבולת בתוך הטיפות זמן קצר לאחר הניתוק ולאורך הסתיו .[73, 82-84] לכן, המחזור הפנימי ביצירת טיפות נדון ביתר פירוט בסעיף 3.3.2.

*איור 3.4 משוכפל מ-[18]; באדיבות ג'ון ווילי ובניו (עיין בנספח D4).

3.3.2 מחזור פנימי ביצירת טיפות נוזלים

דיקסון וראסל [82] חקרו את ההשפעה של גודל טיפות ויצירת טיפות
פעמים על ספיגת פחמן דו חמצני על ידי טיפות מים. הם ייצרו טיפות של
גדלים שונים (במונחים של נפח טיפות) תוך שימוש במגוון גדלים של קצה הזרבובית. טיפות בודדות
נוצרים על ידי "טפטוף" או ניתוק מקצה הזרבובית (המשטר עם הנמוך ביותר
מהירות כמוגדר בסעיף 3.2.1). הטיפות המיוצרות גדולות יחסית בטווח
בקוטר שווה ערך של כ-3.9 - 6.1 מ"מ. נוכחות של מחזור בתוך
טיפות מנותקות מתקדמת [82].

קצב ספיגת הפחמן הדו חמצני נמדד גבוה יותר להיווצרות קצרה יותר
פעמים של הטיפות (פחות משנייה אחת) ויורד בהדרגה לאחר מכן עם עלייה של
זמני היווצרות, כמעט קבועים מעבר ל-4 שניות זמן היווצרות [82]. דיקסון וראסל
[82] מצא גם שכמות הפחמן הדו-חמצני הנספגת במהלך טיסה בטיפות קטנה בהרבה
מזה שנספג במהלך היווצרות טיפות.

לפי דיקסון וראסל [82], שיעורי הספיגה הגבוהים שנצפו במהלך קצר
זמני היווצרות נובעים מהסעה המעוררת על ידי הסילון המתעורר, ומפחיתה את ההתנגדות ל
דיפוזיה או ספציפית את עובי הסרט היעיל, וקידום חידוש פני השטח [85].
מהתוצאות, הם הניחו כי סביר מאוד להניח שמדובר במערבולת הנובעת ממחזור הדם הפנימי
במהלך היווצרות טיפות יימשך בשלבים הראשונים של נפילת טיפות, ולחות ב-a
קצב שקשה לקבוע, כאשר הטיפה מתקרבת למהירות סופנית. בנוסף, זה
המסקנה היא שמקדמי הספיגה של טיפות במהלך היווצרות הפוכים
פרופורציונלי לזמן היווצרות ובפרופורציונלי ישר ל"מידת המערבולת"
בתוך הטיפה – מושג שפותח במחקרם [82].

"מידת הסערה" ( ) נגזרת ומאמינים שהיא פישוט של
גורמים רבים המשפיעים על דפוס הזרימה המסובך בתוך הטיפה [82]. בהנחה שכך
מידת המערבולת תהיה תלויה בעיקר במהירות הסילון המגיח ו
נפח הירידה (Vd), ומציאת נתוני הניסוי הטובים ביותר, דיקסון וראסל [82]
מצא קשר ליניארי בין מקדם העברת המסה בשלב הנוזל (kL) ו
היפוך הרדיוס (ro) של פיית הסילון (משוואה 3.19).

מידת המערבולת, — —

נתוני התאמת, — —

לָכֵן, —

וגם, — (משוואה 3.19)

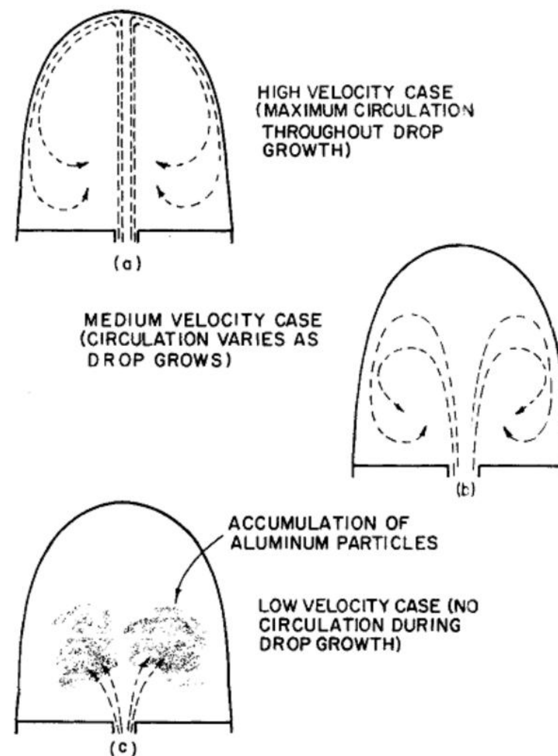
גודל הטיפות משתנה על ידי שימוש בגודל ותצורה שונה של קצה הזרבובית פעמים לכן, ניתן לייצר טיפות בודדות בגדלים קרובים לזהים באמצעות טיפים שונים. על פי משוואה 3.19, "מידת המערבולת" קבועה עבור גודל קצה הזרבובית נתון. דיקסון וראסל [82] הוכיחו שקצב הספיגה של פחמן דו חמצני היה ישיר פרופורציונלי ל"מידת המערבולת" על ידי הפקת טיפות בגדלים זהים באמצעות עצות שונות. במילים אחרות, בנפח קבוע של טיפות, טיפים בגדלים קטנים יותר ייצרו טיפות עם מחזור פנימי חמור יותר כלומר מערבולות. זה עדיף על העברה המונית [82]. יש לציין כי ממצאים אלו תקפים רק עבור היקף הניסויים בוצע על ידי דיקסון וראסל [82] כלומר טיפות כדוריות של 0.03 - 0.12 מ"ל (3.9 - 6.1 מ"מ קוטר) ו"דרגת מערבולת" של 3 - 50 (קוטר פתיחת זרבובית סילון של 0.4 - 5.5 מ"מ).

Burkhart et. אל. [80] ניסה לכמת את היקף המחזור הפנימי בא יצירת טיפה על ידי גרימת הסעה מאולצת. מידת ההסעה הכפויה נשלטת על ידי ניהול מהירות הכניסה של הנוזל וצמיגות הנוזל ליצירת טיפת הנוזל. כָּך, מידת ההסעה הכפויה נמדדת במספר ריינולדס של זרימת הנוזל דרך פתח הזרבובית (משוואה 3.20).

—— (משוואה 3.20)

היקף המחקר מוגבל לטיפה אחת הגדלה בכיוון זקוף בקצה זרבובית של גיאומטריה קבועה ללא ניתוק (איור 3.5). הטיפה המתגבשת (פאזה מפוזרת) מורכבת מתערובת של שמן מינרלי ווורסול (נוזל דמוי נפט) ב- יחסי נפח שונים להשגת צמיגות נוזלים שונות. טיפת הנוזל נוצרת בא שלב רציף של מים מזוקקים רוויים בוורסול. לא מתבצעת העברה המונית בין שני השלבים הנוזליים [80].

הדפוסים השונים של מחזור הדם הפנימי שנצפו מסווגים ומומחשים ב איור .3.5יש לציין כי הגבול של הטיפות המוצג באיור 3.5הוא עם הזמן וחלקיקי האלומיניום העדינים מאוד משולבים בתוך ההתרחבות נוזל מוזרק לשמש כסמנים. נותנים לטיפות לגדול לגודל של כ-6.0 1.7 – ס"מ בקוטר שווה ערך, בהנחה של צורה כדורית.

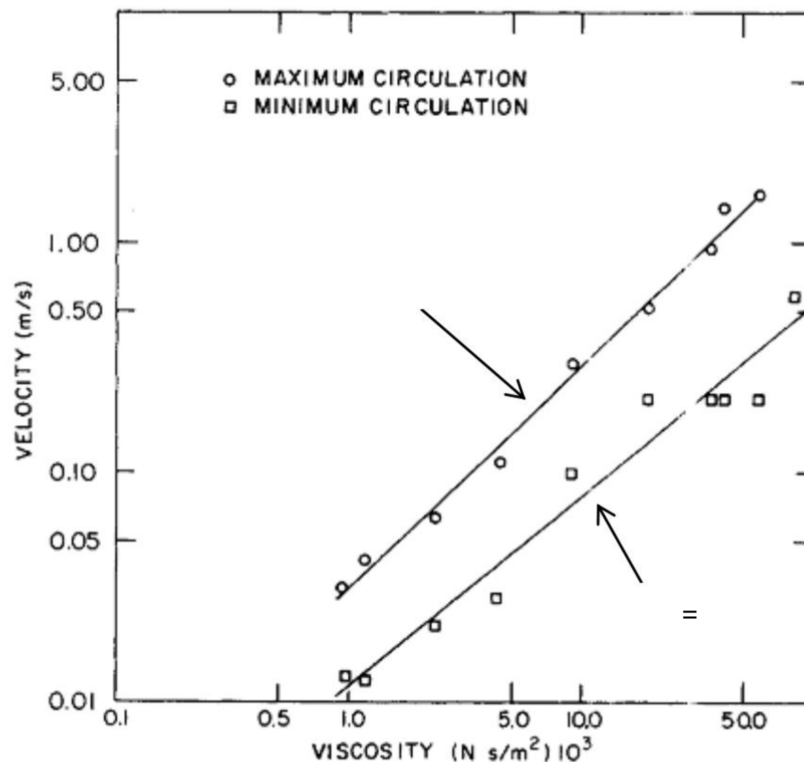


איור :3.5זרימה פנימית בתוך יצירת טיפות במהירויות כניסה שונות [80]

תקציר של .Burkhart etהתוצאות של אל. [80]מוצגות באיור .3.6התוצאות הללו כימת את תחילת מחזור הדם הפנימי עבור טיפות של צמיגות שונות במונחים של מהירות כניסת סילון, שהתאימה Reo-לנמוכה כמו .10כצפוי, לצמיג יותר נוזלים, תחילת זרימת הדם הפנימית מתרחשת במהירות כניסה גבוהה יותר מאשר צמיגה פחות נוזלים לא נצפה זרימת דם עבור טיפות עם Reo < 10(איור 5.3(ג)). מעבר לרו של ,30זרימה פנימית מלאה (איור 3.5(א)) הקשורה לדרגה גדולה של מערבולות היא צפוי להשפיע באופן ניכר על קצבי העברת המסה במהלך כל חיי הטיפה, כלומר לאחר מכן ניתוק ובמהלך טיסה. ממצאים אלה מסוגלים להסביר את תוצאות הניסוי של חוקרים בעבר [82, 85-87]על העברה המונית לטיפות יוצרות, ומדוע התוקף של מודלים אמפיריים מסוימים היו גרועים במשטרים שונים של .Reo [80]

*איור 3.5משוכפל מ-[08]; באדיבות ג'ון ויילי ובניו (עיין בנספח .(D5

Machine Translated by Google



איור 3.6: סירקולציה פנימית של טיפות כפונקציה של מהירות הכניסה והצמיגות [80]

הדיון בסעיף 3.2.2 עד כה מתמקד בטיפות במהלך היווצרותו
שָׁלָב. בנוסף, היווצרות טיפות היא גם במשטר הטפטוף שבו נוזל
המהירויות נמוכות ממהירות הסילוק המינימלית (משוואה 3.1). היווצרות הטיפות
התקופות גם ארוכות. אף על פי כן, הטיפות "הנוצרות בעדינות" הן עדיין תערוכה פנימית
מאפייני מחזור הדם (מערבולת). Burkhart et. אל. [80] קובע כי תחילתה של פנימי
סירקולציה בתוך הטיפות היוצרות שלהם מתרחשת ב-Reo של בערך 10 כפי שמוצג באיור 3.6.
עם זאת, יש לציין כי טיפות נוזל אלו נוצרות בנוזל שאינו ניתן לערבב
סביבה (מערכת נוזל-נוזל) שבה גזירה משטחית גבוהה יותר מאשר בגז-נוזל
מַעֲרֶכֶת.

טיפות השמן בכור ההתזה של בהזאדי ופריד [1] נוצרות במהירות ב
משטר האטומיזציה הנוזל המתעורר עם Reo מחושב של לפחות 360 מתפרק לתוך
טיפות בעקבות משטר האטומיזציה (סעיף 3.2.1). לכן, זה סביר
מסיקים שזה יצר טיפות עם מחזור פנימי חמור יותר, או במילים אחרות,
מעורבב היטב מבפנים למרות גודלו הקטן בהרבה. סעיף 3.3.3 להלן מציג
מודלים קיימים המתארים העברת מסה לטיפות עם מחזור פנימי.

*איור 3.6 משוכפל מ-[08]; באדיבות ג'ון ויילי ובניו (עיין בנספח D5).

3.3.3 מודלים להעברת המונים לטיפות נוזליות

ניתן לסווג מודלים המתארים העברת מסה לטיפות נוזלים
טיפות שהן עומדות (דיפוזיה בלבד), עם מחזור פנימי יציב, ועם
מחזור פנימי לא יציב או סוער [78]. סעיף 3.3.3 מציג את המודלים הללו שהם
זמין בספרות בעוד שסעיף 3.3.4 דן בביצועים שלהם בתחזית
ממצאים ניסויים.

Kronig and Brink [88] פיתחו מודל לניבוי העברת מסת הסרט הנוזלי
דגם בטיפות נופלות עם זרימה פנימית יציבה או למינרית. המודל ניבא
שיעורי ספיגה של בערך פי 2.5 - 3.0 ממה שנחזה על ידי קצבי דיפוזיה מולקולרית
(ירידה עומדת). זה נגזר תחת ההנחה של זרימה סטוקסיאנית (זוחלת) שבה אדום <
1.0 (משוואה 3.14). עם זאת, Danckwerts [89] הציע שניתן להשתמש במודל
לחזות העברת מסה לטיפות עם אדום גבוה מ-0.1. גם ג'ונסון והמיילק [75]
מצא את המודל לחזות את קצב העברת המסה לטיפות מים של < 2 אדום 15 < שנכנסות פנימה
cyclohexane טוב למדי.

Handlos וברון [90] הכירו בכך שייתכן כי נפילות זמן קצר לאחר היווצרות עשויות להיות נתונות
לתנודות הגורמות למחזור לא יציב ולערבולות. הם גזרו מודל אשר
כולל השפעות אלו. המודל שלהם מנבא קצבי העברת מסה פי 5 עד 10 של דיפוזיה
תעריפים. פריצ'רד וביסוואז [91] טענו כי הופעת תנודות בנוזל נופל
טיפות נמצאות ב-"eR בין 200 - 600 (משוואה 3.21). המודל של Handlos וברון הוא
מוצג במונחים של מהירות הירידה (Ud) והצמיגות של המפוזר ( )
שלבים רציפים [78, 90] ( ) (משוואה 3.22):

(משוואה 3.21)

(משוואה 3.22)

רוקנשטיין [92] הניח שטיפת נוזלים מעורבת היטב בפנים ועמידה בפני מסה
ההעברה מוגבלת לשכבת גבול נוזלית דקה בממשק. הדגם של רקנשטיין

[92]נכתב כפונקציה של מהירות הטיפה (Ud), קוטר הטיפה (dd) והדיפוזיה
מקדם :[78] (D)

(משוואה 3.23)

אנג'לו .et אל. [93]אימצה את תיאוריית החדירה למתיחת משטחים בדומה ל-a
יוצרת טיפה כשהיא מתנתקת מהזרבובית. הם פרסמו דור של משטח חדש
אזור כאשר הטיפה שהתנתקה לאחרונה מתנדנדת, ובכך מערבבת אותה לתוך נפח הנוזל, כלומר
גם ההנחה היא להיות מעורבת היטב. מודל זה כולל את תדירות התנודה (f) ואת
[78]יחס של שטח פנים מקסימלי למינימום במהלך תנודה ( ):

(משוואה 3.24)

ניתן לחשב את תדירות תנודת הטיפה באמצעות המשוואה שפותחה על ידי
כבש [73](משוואה 3.25). הביצועים של הדגם של אנג'לו נידונים בהמשך
סעיף 3.3.4.

(משוואה 3.25)

מאיר א. אל. [94]המציא מודל מספרי למגדלי ריסוס המשמשים בגז
פעולות ניקוי (ספיגת אלכוהול, קטונים ואלדהידים באוויר על ידי תרסיס מים).
טיפות משלושה משטרים הידרודינמיים נחשבו במודל שלהם - הטיפה הנוקשה,
טיפה עם זרימה למינרית וטיפה עם סירקולציה סוערת. השלב המפוזר
מקדמי העברת מסה (טיפה) מתבטאים במונחים של שרווד (ש) ושמידט
(Sc)מספרים (משוואות 3.26 ו-3.27). ביטויים אלה שנראים מקבילים ל-
מתאם העברת חום [95] Ranz-Marshall עבור כדורים מוצג בטבלה 3.1 [94].

(משוואה 3.26) מספר שרווד,

(משוואה 3.27) מספר שמידט,

טבלה 3.1: העברה המונית לטיפות במגדל ריסוס [94]

	משטר טיפות / מודל העברה המונית
	קָשִׁיחַ / $Sh = 1.6534 + 0.459 Re^{0.5} Sc^{0.33}$
	במחזור פנימי / $Sh = 2.277 + 0.529 Re^{0.5} Sc^{0.33}$
	מחזור מלא / $Sh = 0.662 Re^{0.5} Sc^{0.5}$

עם זאת, היישום של המתאמים המוצגים בטבלה 3.1 קשה מכיוון לא מספקת הגדרה מדויקת עבור Re על ידי Meyer et. אל. [94]. הביצועים של חלק מה מודלים המוזכרים בסעיף 3.3.3 נסקרים בסעיף 3.3.4.

3.3.4 ביצועים של דגמי טיפות

Altwicker and Lindjehm [78] חקרו את הספיגה של פחמן דו חמצני למים טיפות בקוטר 0.6 ו-2.1 מ"מ במהלך החיים המוקדמים של טיפה עם ניתוק (<0.1 זמן טיסה של שניות), תוך השמטה מכוונת של שלב הגיבוש. התוצאות הן בהשוואה לחלק מהמודלים הנדונים בסעיף 3.3.3 וגם לאלה של ירידה גדולה יותר גדלים מהספרות [73, 96]. לכן, טווח גדלי הטיפות הנדון במאמר שלהם הוא בין 0.6 - 5.9 מ"מ. טיפות מים מפוזרות מונו הופקו על ידי פירוק מבוקר של א גדלי סילון נוזלים וטיפות טופלו על ידי שליטה בתדרים ידועים של הפרעות. משטר פירוק הסילון הוא במשטר ריילי. סיכום ממצאיהם מובא בטבלה 3.2.
בטבלה 3.2.

טבלה 3.2: מספרי שרווד (Sh) מחושבים באמצעות מספר מודלים של טיפות בהשוואה ל מדידות ניסיוניות [97]

					Kinet. אל. [93] מְדִידָה	קוטר טיפה, 10-3 × מ"מ, בקשר [90] [92]
0.6	460	400			320 ± 80	980 [78]
1.2	565	489			370 ± 30	1180 [78]
2.2	658	570			275-350	1780 [96]
4.22	775	670			400 - 680	5940 [73]
5.85	838	727			350 - 920	5860 [73]

דגם [88] Kronig and Brink העריך פחות את הטיפות Sh בכל הגדלים
נוצר על ידי [73] Garner and Lane ו-[78] Altwicker and Lindjehm לפחות ב-70%.
[78] Altwicker and Lindjehm דנו בכך שהטיפות שנוצרו במחקר שלהם עשויות להיות
מתנודדים ובעלי דפוסי זרימה פנימיים לא יציבים. עם זאת, האנדלוס והברון [90]
המודל הרואה בהשפעות הללו גם מזלזל ב-hS עבור טיפות של 2.2 מ"מ ומטה,
אבל הוא חזה יתר על המידה העברת מסה לטיפות גדולות יותר בשל מהירותו הגבוהה יותר (אדום). ה
מודל [92] Ruckenstein ניבא יתר על המידה Sh עבור כל גדלי הטיפות שנבדקו כפי שמוצג בטבלה
3.2

טבלה 3.2 מראה גם שהמודל של .Angelo et אל. [93] הוצג מבטיח יותר
תוצאות כאשר הערך של הוא בין 0.3 – 0 (משוואה .(3.24 הנה, תנודת הטיפה
התדר (f) נקבע על ידי אלטוויקר ולינדג'הם [78] כמחצית מזה שחזה לאמב
(משוואה .(3.25 הניתוח של [98] Hsu and Shih מסכים עם הבחירה הזו של .f אַף עַל פִּי כֵן,
ניתוח הנתונים של [78] Altwicker and Lindjehm הראה שהערך הניסוי של
היה למעשה בערך ,0.09 מה שמצביע על כך שתנודות הירידה הן מינימליות .[78] זה מראה על כך
הדגם של .Angelo et אל. [93] עובד היטב גם עם טיפות שבקושי מתנודדות.

מטבלה 3.2 הסיקו [78] Altwicker and Lindjehm שטיפות מתחת ל-2.2 מ"מ
קוטר מציג שיעורי העברת מסה גבוהים מאלה שחזו על ידי Handlos וברון [90]
למרות שהם בקושי התנודדו. בנוסף, טיפות קטנות עד 0.6 מ"מ קוטר
הדגימו גם ערכי kL גבוהים בהרבה מאלה שחזו על ידי מודלים של מחזור יציב
כמו קרוניג וברנק [88]. Altwicker and Lindjehm [78] הגיעו למסקנה שעבור גדלי טיפות
בין 5.9 - 0.6 מ"מ קוטר, ערך kL אינו תלוי במהירות הנפילה .[78] זֶה
מסכים עם הממצאים של .Kaji et אל. [96].

מצד שני, Srinivasan ואייקן [76] הסיקו מתאם להעברת המונים
לתוך זרם של טיפות נוזל 790 > "Re > 370) לפי משוואה (3.21 שנוצרו על ידי
פירוק מבוקר של סילון נוזלי (משטר ריילי). המתאם שלהם מאומת באמצעות
ניסוי במדידות של ספיגת גז פחמן דו חמצני לזרם טיפות המים.
.Santacesaria et אל. [99] יישם בהצלחה את המתאם של Srinivasan ואייקן [76] למודל
הביצועים של בולם תרסיס-כור. לכן, נראה שהמתאם שלהם הוא הגבוה ביותר
מתאים ליישום התהליך של בהזדי ופריד [1] ועבודת הדוגמנות בכך
עם זאת, הגזירה של [76] Srinivasan ו-Aiken נמצאה שגויה .[100].
דיון מפורט יותר יוצג בסעיף .4.3

3.4 סיכום

פירוק סילון נוזל הוא שיטה בסיסית ליצירת טיפות נוזלים. סָעִיף
3.2.1 דן במשטרים השונים של פירוק סילון נוזלי במונחים של ההידרודינמיות שלו
מאפיינים: מספרי ריינולדס, וובר ואוהנסורג'. טיפות חלב בקר מותכות מ
עבודתם של בהזאדי ופאריד [1] היא בקוטר של 200 - 120 מיקרומטר ונוצרת באמצעות האטומיזציה
מִשׁטָר. בתזה זו, טיפות שמן סויה בקוטר 500 - 400 מיקרומטר נוצרו באמצעות התפרקות
של סילון נוזלי (משטר ריילי) משמש למודל ההתנהגות של בשר הבקר המותך גבוה
טיפות בעבודתם של בהזדי ופאריד [1]. סעיף 5.2 מתאר את הגדרת הציוד המשמשת
יוצרים טיפות אלו בעוד שסעיף 6.2 מציג את המאפיינים ההידרודינמיים הנמדדים של ה-
הפיק סילון וטיפות.

סעיף 3.3 הראה כי טיפות נוזל נוצרות על ידי התפוררות של סילון נוזל
מפגין זרימה פנימית המשפיעה על קצבי העברת המסה. ככזה, דגמי העברה המונית
עבור טיפות נוזל מפותחים על בסיס הרעיון של טיפות מעורבות היטב. סעיף 3.3.3
הציג מספר דגמי טיפה בודדים ידועים. סעיף 3.3.4 חשף כי
דגם טיפה בודדת מתנדנד של Angelo et. אל. [93] מציג את התחזיות המבטיחות ביותר
של מדידות ניסיוניות. אמנם, לזרם של טיפות כמו בתזה זו, או נחיל
של טיפות כמו בתרסיס של Behzadi ו-Farid [1], המתאם של Srinivasan ואייקן [76]
נראה מתאים יותר. עם זאת, הגזירה של Srinivasan ואייקן שגויה [100].
לפיכך, דיון מפורט יותר מובא בסעיף 4.4.

פרק 3 הציג מידע רלוונטי על היווצרות טיפות נוזל ו
מודלים המתארים העברת מסה ישרה לטיפות הללו. הפרק הבא: פרק 4
מרחיב את הידע הזה למקרה של העברת מסה לטיפות נוזל ואחריהן נוזל
תגובה כימית שלב. מושג זה מוביל לגזירת מודל מתמטי המסוגל
לתאר את תגובת ההסתרה בין גז-נוזל, שהיא המטרה העיקרית של עבודת גמר זו.

פרק 4: המודל המתמטי

4.1 מבוא

פרק זה מספק מידע על התיאוריה והבסיס לניתוח ו
מודלים של תגובת ההאסטריפיקציה בין גז-נוזל בין טיפות שמן ואלכוהול
אדים המודל המתמטי מתקבל על סמך היסודות של ספיגת הגזים
התהליך מלווה בתגובה כימית של שלב נוזלי, והוא מכיל העברת מסה ותגובה
מונחי קינטיקה. ניתן לחשב תיאורטית את טווח העברת המסה של המודל. ה
גזירת מתאם למקדם העברת המסה של הסרט הנוזלי (kL), המאפשר את
חישוב מונח העברת המסה במודל, מוצג בסעיף 4.4. זֶה
מתאם ישים לטיפות נוזל נופלות הנוצרות על ידי התפרקות של סילון נוזל, ה
טיפות הנחשבות בתזה זו (כפי שהוזכר בסעיף 3.4).

4.2 ספיגת גז ואחריה תגובה כימית

בהיעדר תגובה כימית כלשהי, הספיגה של גז לנוזל היא גרידא
פיזי, נשלט על ידי התנגדויות להעברת מסה ושיווי משקל גז-נוזל (חוק הנרי). בְּ
מצב יציב, קצב ספיגת הגז (-RA) מתבטא במונחים של העברת המסה
מקדמים והכוח המניע להעברת מומסים – לחץ חלקי ו/או ריכוז
הבדל: [44, 101]

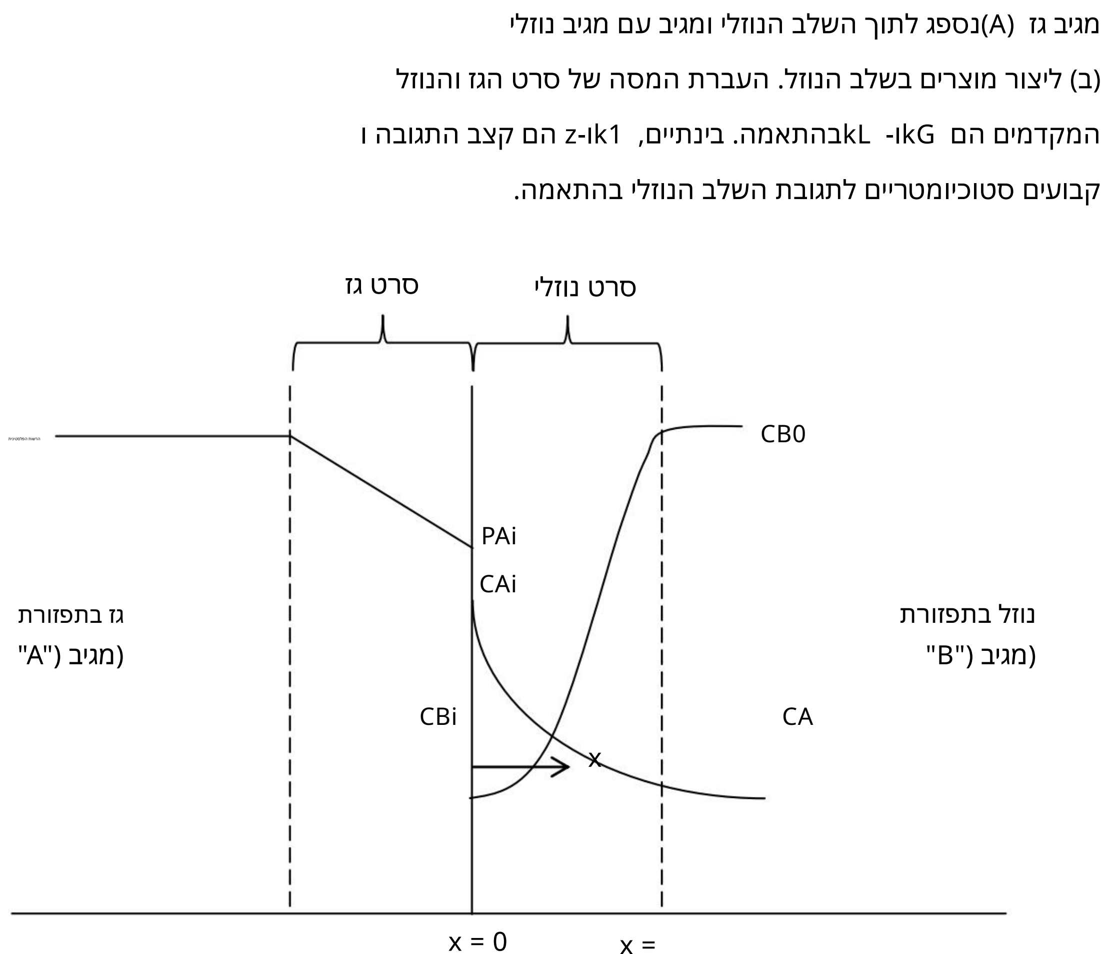
(משוואה 4.1) =

תהליך ספיגת הגז יחד עם תגובה כימית מצד שני, חייב
שקול הן את העברת המסה והן את הקינטיקה של תגובה כימית בו זמנית [101-
108]. בנוסף למונחי העברת המסה כפי שמתוארים במשוואה 4.1, הכימיקל
גם מונח תגובה צריך להיכלל במודל.

סכמה כללית המדגימה תופעה זו מוצגת במשוואה 4.2. דְמוּת
4.1 הוא ההמחשה הסכמטית לפי תורת הסרט.

(משוואה 4.2) $\xrightarrow[k1]{}$ $\xrightarrow[\text{kLE ,ק"ג}]{}$

מגיב גז (A)נספג לתוך השלב הנוזלי ומגיב עם מגיב נוזלי (ב) ליצור מוצרים בשלב הנוזל. העברת המסה של סרט הגז והנוזל המקדמים הם -ıkG בהתאמה. בינתיים, z-ık1 הם קצב התגובה ו kL קבועים סטוכיומטריים לתגובת השלב הנוזלי בהתאמה.



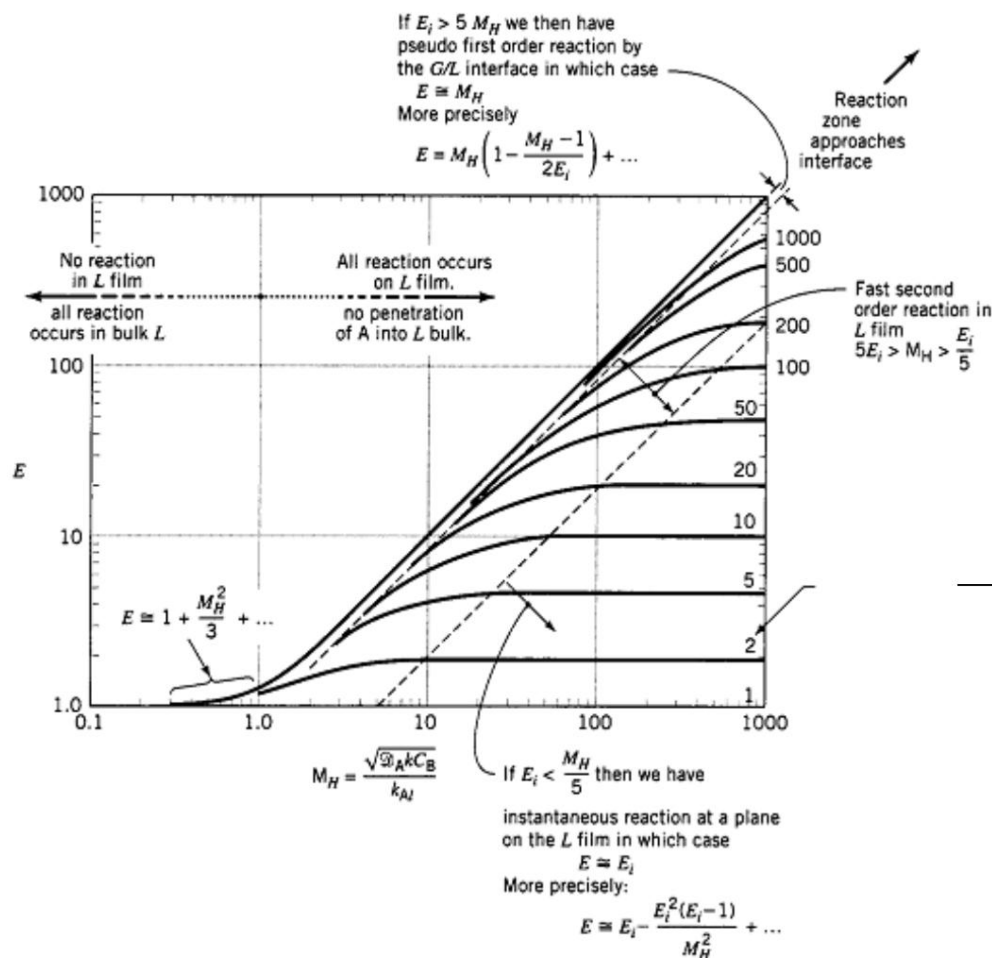
איור :4.1איור של התפלגות המינים ליד ממשק גז-נוזל לפי ה תורת הקולנוע

גורם ההשבחה 'E'הוא מונח הממחיש את ההשפעה שיש לנוזל תגובה כימית פאזה על קצב העברת המסה של 'A'על פני הסרט הנוזל (משוואה 4.1) [44, 77]:

(משוואה 4.3)

לפי משוואה ,4.3גורם ההשבחה הוא חסר מימד ולוקח ערך של 1.00או יותר, ולכן מצביע על כך שגם תגובה כימית בשלב נוזלי תהיה להגדיל את קצב העברת המסה (E > 1.00)או לא להשפיע עליו בכלל (E = 1.00).באחר מילים, גורם השיפור הוא מדד לשיפור קצב העברת המסה ב- נוכחות של תגובה כימית בשלב נוזלי.

גורם השיפור עשוי להתבטא כפונקציה של מודול הטה (MH)
וגורם השיפור האינסופי (Ei)כפי שמוצג באיור 4.2.



איור :4.2עלילה של גורם שיפור (E)כפונקציה של מודול הטה (MH)וה-
גורם שיפור אינסופי [44] (Ei)

פתרון מפורש עבור Eכפונקציה של MHפותח על ידי DeCoursey [109], מבוסס על מודל חידוש פני השטח של Danckwerts [79]. זה ניתן במשוואה 4.4. כָּך ניתן להעריך את Eבאמצעות משוואה 4.4אם מחושבים MH -ו Ei .

(משוואה 4.4)

גורם ההשבחה האינסופי (Ei)הוא ה-E המקסימלי שניתן להשיג אם מהיר אינסופי תגובה קיימת בסרט הנוזל. במילים אחרות, זה הערך המגביל של Eבהינתן הספציפי

*איור 4.2משוכפל מ-[44]; באדיבות ג'ון ווילי ובניו (עיין בנספח D6).

תנאים של מערכת תגובה גז-נוזל מסוימת. ניתן לחשב את הערך של Ei לפי משוואה .[101] 4.5

(משוואה 4.5)

מודול הטה (MH) ידוע גם בתור פרמטר המרת הסרט. זה א מדידה של ההמרה הכימית המקסימלית האפשרית של מומס 'A' בסרט הנוזל בהשוואה לתחבורה המקסימלית דרך הסרט :[44]

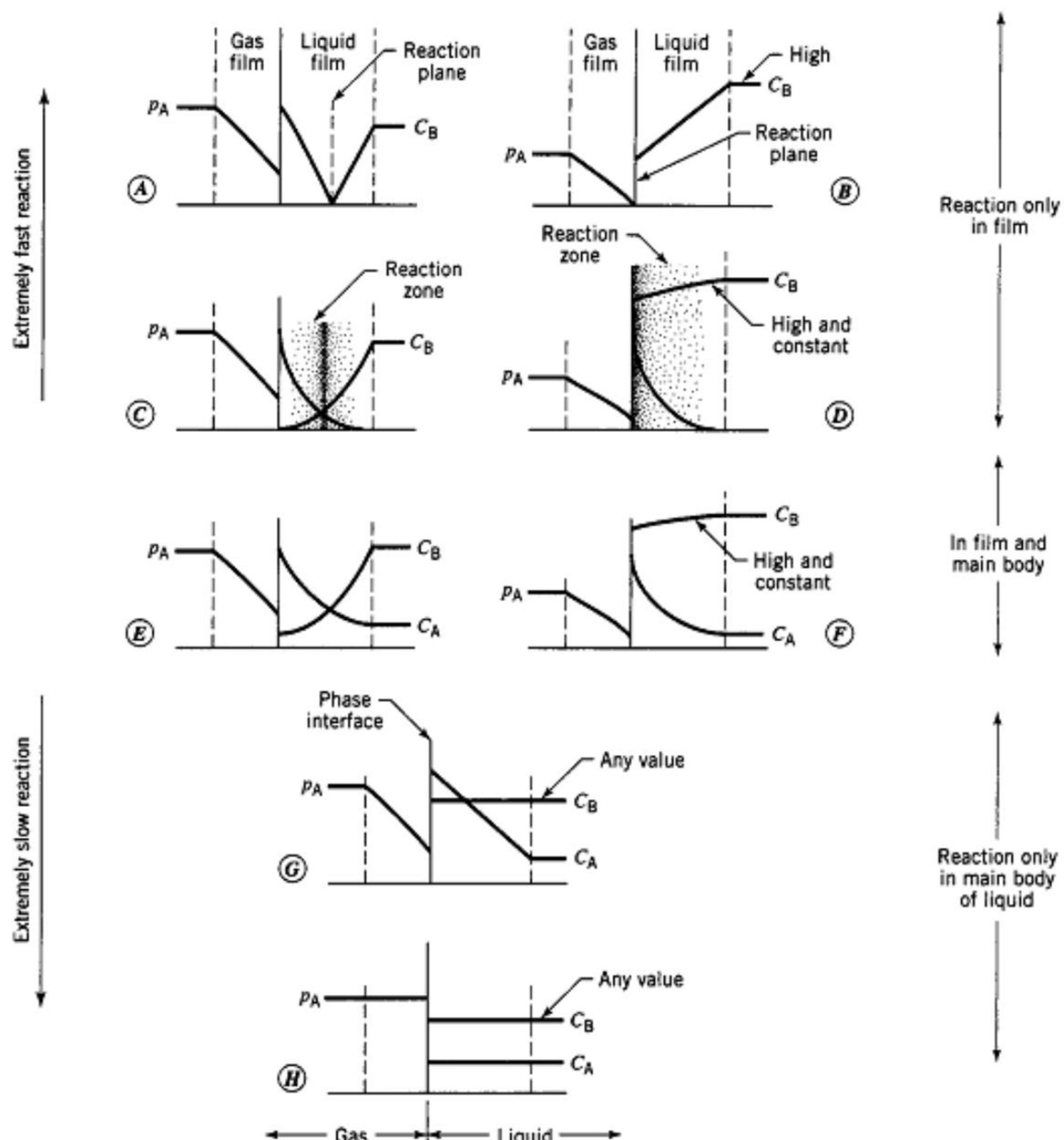
(משוואה 4.6)

מודול הטה משמש גם לקביעת הסכימה של גז-נוזל מסוים
תגובה ככלל אצבע, התנאים הבאים חלים :[44, 101, 110]

- MH > 2.0: תגובות מהירות המתרחשות בתוך הסרט הנוזל; העברת המונים מבוקרת תהליך (מקרים א'-ד').
- 0.02 < MH < 2.0: תגובות ביניים המתרחשות הן בסרט והן בתפזורת; שניהם מסה קינטיקה של העברה ותגובה תורמת לתהליך הכולל (מקרים E, F ו-G).
- MH < 0.02: תגובות איטיות ביותר המתרחשות בתפזורת נוזלית; תגובת שלב נוזלי תהליך מבוקר קינטיקה (מקרה H).

איור 4.3 מציג את ההמחשה של פרופילי ריכוז מגיבים בממשק עבור תוכניות תגובה שונות. סכימות תגובה אלו הן:

- מקרה א': תגובה מיידית בממשק עם CB נמוך
- מקרה B: תגובה מיידית בממשק עם CB גבוה וקבוע (פסאודו-ראשון לְהַזמִין)
- מקרה C: תגובה מהירה בסרט נוזלי עם CB נמוך
- מקרה D: תגובה מהירה בסרט נוזלי עם CB גבוה וקבוע (פסאודו מסדר ראשון)
- מקרה E ו-F: תגובת ביניים הן בסרט נוזלי והן בתפזורת
- מקרה G: תגובה איטית בתפזורת נוזלית עם עמידות לסרט נוזלי
- מקרה H: תגובה איטית בתפזורת נוזלית ללא התנגדות להעברת מסה



איור :4.3פרופילי ריכוז אופייניים של מגיבים בתוך הסרט הנוזל [44]

קביעת ערכת התגובה גז-נוזל חשובה בתכנון של גז-
כורים ותהליכים נוזליים. לדוגמה, אם $MH > 2.0$, אז התהליך הכולל של גז-נוזל הוא
נשלט על ידי העברה המונית. לכן, כור הגז-נוזל צריך להיות מתוכנן למקסימום
אזור הממשק של גז-נוזל. מצד שני, אם $MH < 0.02$, התהליך הכולל של גז-נוזל הוא
נשלט על ידי קינטיקה של תגובת שלב הנוזל. ככזה נפח גדול של נוזל או השימוש
לזרז להגברת קצב התגובה של השלב הנוזלי יש חשיבות רבה יותר מהממשק
אזור [110]. עבור $0.02 < MH < 2.0$, גם קינטיקה של העברת המסה וגם קינטיקה של התגובה משחקות
תפקיד חשוב ויש לשקול בו זמנית.

*איור 4.3משוכפל מ-[44]; באדיבות ג'ון ווילי ובניו (עיין בנספח D6).

4.3 המודל המתמטי

4.3.1 גזירת המודל

במקרה של תגובת טרנסיפיקציה של גז-נוזל, מגיב גז (A) של משוואה
4.2 הוא אדי מתנול והמגיב הנוזלי (B) הוא טיפות שמן הזנה (טריגליצרידים).
המוצרים הם מתיל אסטרים (ביודיזל) וגליצרול. קבוע קצב התגובה עבור ה
תגובת ההאסטריפיקציה בשלב הנוזל ניתנת לאחר מכן על ידי k1.

תגובת ההאסטריפיקציה הפאזה הנוזלית היא הפיכה וניתן לכתוב אותה כ
משוואה 4.7 [21, 25, 40]. זה נדון בעבר בסעיף 2.5.1. כך ה
קבוע סטוכיומטרי של משוואה 4.2, z = ‒

(משוואה 4.7) ‒ ‒ ⟷ ‒

עד כה, ניתוח של תגובת ההאסטריפיקציה לייצור ביו-דיזל (קדימה
התגובה של משוואה (4.7 התבססה כולה על שיקול של קינטיקה כימית
לבדו, אשר נקבע כסדר שני כפי שנדון בסעיף 2.5.1 [21, 25, 40]:

(משוואה 4.8))

מכיוון שצפויה להשפיע להעברת מסה, קבוע הקצב במשוואה הוא 4.8
(k"1) ישלב אפקטים של העברת מסה ולכן אינו קצב התגובה "האמיתי".
קבוע בזאת, יש לציין גם שמשוואה 4.8 מתארת מקרה H באיור
4.3 לתגובה איטית לאין שיעור והתנגדות להעברת מסה היא זניחה.

כמו במקרה של תגובת גז-נוזל טרנסיפיקציה, ביטוי קצב כללי יכול
ייכתב [44]:

(משוואה 4.9)

אֵיפֹה:

= מונח התנגדות לסרט גז

Machine Translated by Google

מונח עמידות לסרט נוזלי=

מונח קינטיקה של תגובה=

מונח קינטיקה תגובה במשוואה 4.9 מכיל את קבוע קצב התגובה "האמיתי" של תגובת ההאסטריפיקציה שאינה משלבת השפעות העברת מסה. ה התנגדות להעברת מסה ניתנת בנפרד כהתנגדות לסרט הגז ולסרט הנוזל תנאים בהתאמה. המודל הקינטי לתגובת ההאסטריפיקציה בין גז-נוזל טיפות שמן ומתנול אדים של עבודה זו נגזרים ממשוואה 4.9 ומבוסס על ההנחות הבאות:

אֲנִי. עמידות סרט הגז להעברת מסה היא זניחה מכיוון שאדי מתנול טהור הוא משמש כמגיב הגזי.

ii. תגובת ההאסטריפיקציה הפאזה הנוזלית אינה הפיכה מכיוון שהיא מתמשכת אספקת אדי מתנול (עודף) זמינה.

iii. מושגים תנאים איזותרמיים.

בהתאם להנחה הראשונה, הערך של kG הופך גדול לאין שיעור ו לפיכך משוואה 4.9 מצטמצמת ל-(עם z =): –

(משוואה 4.10)

ניתן להפיק את המודל הקינטי על ידי אינטגרציה פורמלית של משוואה 4.10:

(משוואה 4.11)

סידור מחדש נותן:

(משוואה 4.12)

שילוב עם תנאי גבול ויישום חוק הנרי :

(משוואה 4.13)

כעת ניתן לכתוב את הביטוי הקינטי המתקבל כמשוואה 4.14:

(משוואה 4.14)

4.3.2 חישוב פרמטרים של מערכת התגובה

המודל של תגובת ההסתרה בין גז-נוזל מבוסס על משוואה 4.14.
המטרה העיקרית של עבודת המידול היא להעריך את ערכי E ואת קצב התגובה האמיתי
קבוע (k1), בנוסף לתרומת מונח העברה המונית

בהתאמה, לקראת תהליך הגז-נוזל הכולל מונח קינטיקה של תגובה

מיוצג על ידי משוואה 4.14.

ראשית, מקדמי הדיפוזיה של מולקולות מתנול בטיפות שמן (DA) יכולים להיות
מוערך באמצעות Wilke-Chang (משוואה [111] (4.15 ושייבל (משוואה [112] (4.16
מתאמים נלקח ממוצע של שני הערכים המחושבים באמצעות משוואות 4.15 ו-61.4
לשימוש בדגם.

(משוואה 4.15)

איפה = 1.0 עבור ממסים לא קשורים, כלומר לא קוטביים.

(משוואה 4.16)

ניתן להעריך את מקדם הדיפוזיה העצמית של מולקולות שמן סויה (DB) באמצעות א
מתאם שניתן על ידי Dullien [113]:

(משוואה 4.17)

הניסוי הידוע של סרט שמן מנבא את גודלה של מולקולת שמן להיות 2.0×10^{-9} מ' .[114]. בהנחה שהמולקולות נמצאות בגודל מולקולרי אחד בנפרד במצב נוזלי, ולכן קוטר המולקולה האפקטיבי, $dm = 4.0 \times 10^{-9}$ מ'.

הצמיגות של שמן סויה זמינה בספרות. להלן ה
מתאם של צמיגות שמן סויה עם הטמפרטורה כפי שניתן על ידי Anand et. אל. :[115]

(משוואה 4.18)

הריכוז הראשוני של מגיב 'B' או טריגליצרידים ($CB0$) נגזר מצפיפות שמן סויה, הנמדדת ל-819 ק"ג/מ"ק . באמצעות משקל מולקולרי ממוצע לטריגליצרידים של 850 ק"ג/קמול, אז $CB0$ מחושב להיות 1082.35 מול/מ"ק .

ריכוז הממשק של מתנול על פני השטח של טיפות שמן סויה (CAi)
ניתן להעריך באמצעות קבוע חוק הנרי. עם זאת, חוק הנרי קבוע של
מתנול בשמן סויה אינו זמין. מקדם החלוקה (ללא מימד
קבוע חוק הנרי) של מתנול בין אוויר לנפט פרתרמי נוזלי כפי שנמדד על ידי
Poddar and Sirkar [116] הוא מידע ההתייחסות הקרוב ביותר שניתן היה להשיג. זֶהוּ
מוצג כאן כטבלה 4.1.

טבלה 4.1: מקדם חלוקה של מתנול בין אוויר לשמן פרתרמי .[116]

T (oC)	
30.0	0.132
40.0	0.144
49.8	0.145

מקדם החלוקה של מתנול בין אוויר לשמן סויה נחשב ל-51.0
בטמפרטורות גבוהות (80 - 100oC) בעבודה הנוכחית הזו. כמו אדי מתנול טהור היה

בשימוש בעבודה זו, ניתן לחשב את ריכוז שלב האדים של מתנול (CAg) באמצעות חוק הגז האידיאלי (משוואה ,(4.19כאשר הלחץ החלקי הוא 1 אטמוספירה.

(משוואה 4.19) – —

אזור הממשק של גז-נוזל (א) נחשב לשטח הפנים של שמן בודד טיפות ליחידת נפח נוזל. בהנחה של טיפות בצורת כדור, זה מוגדר על ידי שטח פנים ליחידת נפח של כדור, ונגזר באמצעות המדידה הנמדדת בניסוי מטגנים את הקוטר הממוצע של טיפות שמן הסויה. זה יידון בהמשך הסעיף 6.2.3. ככזה, גבול המערכת להתייחסות במודל של משוואה 4.14 הוא מוגבל לטיפת שמן אחת בודדת. לכן, עצירת הנוזל β = 1.0.

לספיגת גז לטיפות נוזלים, מקדם העברת המסה של הסרט הנוזלי (kL) של ניתן להעריך טיפות הנופלות במדיה גזית באמצעות מתאם שלוקח בחשבון התחשב בסירקולציה הפנימית בתוך הטיפה, בנוסף לדיפוזיה .[73, 75, 78-81] זה נדון בעבר בסעיף 3.3. Srinivasan ו-Aiken [76] גזרו מתאם עבור נפילת טיפות נוזל שנוצרו על ידי התפרקות של סילון נוזל, אשר ישים על עבודה בתזה זו: מודלים של טיפות שנוצרו על ידי פירוק סילון למינרי וריסוס אטומיזציה של בהזדי ופאריד .[1] יתר על כן, Santacesaria et. אל. ו-Dimiccoli et. [99] אל. [117] גם יישם בהצלחה את המתאם של Srinivasan ואייקן [76] כדי לתאר את העברה המונית בכורי לולאה של מגדל ריסוס.

עם זאת, כפי שהוזכר בסעיף 3.3.3, הגזירה של Srinivasan ואייקן [76] פגום סעיף 4.4 הוא בחינה מפורטת של הניתוח שלהם ואחריו הגזירה של מתאם מוצדק יותר עבור kL. יצוין כי סעיף 4.4 הותאם פורסם בכתב העת Journal of Chemical Engineering Science [100].

4.4 מתאם למקדם העברת המסה של הסרט הנוזלי (kL) בפנים טיפה מעורבת היטב פנימית

4.4.1 רקע ותיאוריה

Srinivasan ואייקן [76] חקרו את הספיגה של פחמן דו חמצני למים טיפות הנוצרות על ידי התפרקות מבוקרת של סילון נימי באמצעות הפרעה ידועה

תדרים הניתוח עוסק בהעברת מסה פנימית בשלב הנוזל של טיפות
מיומנים הטיפול שלהם התבסס על מחקר של העברה המונית לסילונים סוערים
מים מאת דייויס וטינג [118] והניתוח של דייויס [119] על התיאוריה של לביץ' [71]
שכבות גבול ומערבולות ליד משטחים חופשיים. במילים אחרות, הטיפול שלהם מבוסס על
דגם של טיפות מעורבות פנימיות היטב.

בסך הכל שמונה ריצות ניסוי בוצעו על ידי Srinivasan ואייקן [76] באמצעות
טיפות חד-פזורות של ריינולדס מספרות בין 790 - 370 כאשר מספר ריינולדס
מוגדר על ידי משוואה 4.20, ו- Uj הוא זה של מהירות סילון הנוזל בזרבובית.

Re" = ———— (משוואה 4.20)

לטיפות שנוצרות בכל הפעלה יש קוטר קבוע ~82.4 (מיקרומטר) אבל עם
מאפיינים הידרודינמיים שונים (על ידי שינוי קצב זרימה נפחי של הזנה ותדירות
של הפרעה). בעבודה הנוכחית זו, מספר ריינולדס מבוסס על השלב הנוזלי
מאפיינים (משוואה 4.20) משמשים כדי לייצג את התנאים ההידרודינמיים של הטיפות כך
כדי להיות עקביים עם Srinivasan ו-Aiken [76] לצורך השוואה.

בעוד שסריניוואסן ואייקן [76] הראו הסכמה טובה ביניהם
נתוני ניסוי והמתאם הנגזר שלהם, המבוסס על משוואת בלסיוס עבור
זרימה סוערת בצינור חלק, יש לציין כי יש רק שמונה נקודות נתונים
מספר ריינולדס צר מאוד המכסה טווח של 790 - 370 מבוסס על משוואה 4.20. זֶה
כמו כן, יש לציין שמשוואה 4.20 אינה ההגדרה המקובלת של הטיפה
מספר ריינולדס, אך מספר ריינולדס של הזרימה הפנימית של הנוזל בתוך הזרבובית
עם הופעתה, המבוססת על מהירות הסילון בזרבובית (Uj), צפיפות הנוזל
צמיגות נוזל עם זאת עבור הממד האופייני, Srinivasan ו-Aiken [76] -ליש
נעשה שימוש בקוטר הטיפות (dd).

שימוש במספרי הטיפות הקונבנציונליות של ריינולדס כפי שמוצג במשוואה 4.21 אבל עדיין
באמצעות מהירות הסילון Uj, הטווח של מספר ריינולדס הופך ל-02 .50 -

מספר טיפה של ריינולדס, אדום = ———— (משוואה 4.21)

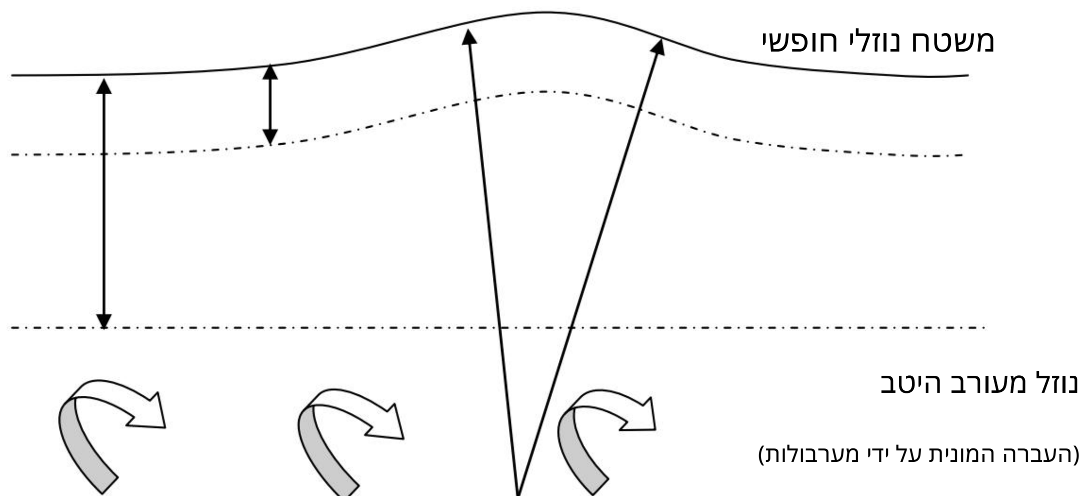
מספר כה נמוך של ריינולדס הצביע בבירור על כך שזרימה סוערת לא הייתה יכולה להיות התרחש. עבור כדורים קשיחים, זרימה סוערת מלאה מתרחשת באדום כפי שהוגדר במשוואה 4.21 של יותר מ-3 105 ×בקירוב .[120]זרימה סטוקסיאנית מתרחשת באדום 1.0 >בעוד שה אזור הלמינרי יכול להיחשב כמתרחש באדום .1000 >עבור טיפות מים באוויר, Clift et. אל. [72]הראה שהתנהגות הגרירה באה בעקבות זה של כדורים מוצקים עד אדום של כ-0001.

לפיכך, הטיפול Srinivasan-בואייקן [76]במספרים כה נמוכים של ריינולדס של 370 - 790מבוסס על משוואה 4.20, ו-02 50 -מבוסס על משוואה 4.21באמצעות הטורבינה לא ניתן להצדיק משוואת זרימה. מטרת סעיף זה (סעיף 4.4)היא לבחון מחדש הניתוח של Srinivasanואייקן [76]והצגת גזירה חלופית לנוזל מקדם העברת מסה של הסרט החל על התנאים הרלוונטיים להם נתונים ניסיוניים, ומתאימים להרחבה לעבודת המודל של עבודת הגמר הזו. סָעִיף 4.4.2הוא ניתוח ביקורתי ודיון בעבודתם של Srinivasanואייקן .[76]

4.4.2ניתוח ודיונים

זיהוי קווי הדמיון הקינמטיים בין רכבת טיפות הנעה יחד וסילון גלילי של נוזל באותו קוטר, סריניוואסן ואייקן [76]השתמשו ב Levich [71]תורת מערבולות על משטחים חופשיים אשר שימשה בעבר על ידי דייויס וטינג [118]כדי לתאר בהצלחה העברה המונית לסילוני מים סוערים. דייויס וטינג [118]הציגו נתונים עבור סילונים למינרים וסוערים בעבודתם. עם זאת, רק מטוסים סוערים נשקלו בדיון שלהם, היכן למטוסים האלה יש מספרי ריינולדס שנעים בין 20,000 – 7000באמצעות ההגדרה של משוואה .4.20

לביץ' [71]הציע כי קרוב מאוד למשטח החופשי של סרט נוזלי נמצאת שכבה של מערבולות דחוסות ( )שבה זרמי מערבולת (או מערבולות) מהגוף הראשי של הנוזל מושפע משמעותית. מעבר לאזור זה, העברה המונית מתבצעת באמצעות מערבולות. בתוך אזור זה של מערבולות דחוסות היא תת-שכבת דיפוזיה או סרט משטח ( )כאשר העברת המסה מתבצעת על ידי דיפוזיה בלבד. סרט משטח זה הוא ההתנגדות העיקרית להעברת מסה ולכן מסה ההעברה על פניו נשלטת. סריניוואסן ואייקן [76]אימצו את התיאוריה של לביץ' [71] (איור 4.4)אל פני השטח של טיפה מעורבת היטב פנימית.



איור :4.4שכבות גבול ליד פני השטח החופשיים של הסרט הנוזל לפי לביץ' [71]

למיון [71] שלבפרמטרים מדידים על ידי הצהרה כי יש לפעול נגד דחף דינמי של מערבולות על ידי כוחות נימיים (מתח פני השטח, (σובכך לשכך את המערבולת ולמנוע מזרמי המערבולת להתיז את הנוזל מעבר משטח הנוזל (משוואה ;(4.22ובמקרה שניתח על ידי Srinivasanואייקן ,[76]ה משטח טיפה.

(משוואה 4.22)

רדיוס העקמומיות של עיוות פני השטח עקב מערבול מתקרב (r)עשוי להיות מתבטא במונחים של עובי שכבת הטורבולנציה הדחוסה ( )באמצעות מספרי גורם, אלפא :[118] ( )

(משוואה 4.23)

שטף העברת המסה (N)על פני תת-שכבת הדיפוזיה או סרט פני השטח עשוי להיות מבוטאת כמשוואה ,[118] 4.24כשהצמיגות הקינמטית כתובה כ- . קיומו של ותשכבת דיפוזיה מציינת שמונח ההסעה

(משוואה 4.24)

*איור 4.4משוכפל מ-[17]; באדיבות Elsevier(עיין בנספח .(D7

Machine Translated by Google

זיהוי הצורה הכללית להעברת מסה כפי שניתנה במשוואה 4.24א, מתאם עבור מקדם העברת המסה של הסרט הנוזלי (kL) עשוי להיכתב:

(משוואה 4.25) —

לביץ' [71] גזר במונחים של מקדם הדיפוזיה (D) ומהירות מערבולות (Ue). בשילוב עם משוואות 4.22 ו-32.4, המונח הופך:

(משוואה 4.26) — – —— –

לכן, ניתן לשכתב את משוואה 4.25 כך:

(משוואה 4.27) – – – – –

לביץ' [71] לקח באופן שרירותי 0.5 = כדי להשיג משוואה 4.28 בעוד דייויס ו טינג [118] לקחו 1.0 = כדי לקבל משוואה 4.29. סריניוואסן ואייקן [76] אימצו ערכו של לביץ' (משוואה 4.28) בניתוח העברת המסה לרכבת טיפות, אבל היה צריך לשלב גורם תיקון נוסף כדי להשיג התאמה לנתונים ניסיוניים.

(משוואה 4.28) – – – –

(משוואה 4.29) – – – –

על מנת ליישם את משוואה 4.28, יש להציג אותה במונחים של מדידה פרמטרים. ראשית, קשר בין מהירויות מערבולות (Ue) לבין מהירות הטיפות הממוצעת (Ud) נדרש. כך מספק לביץ' [71] (עמוד 34). יש לציין כי Srinivasan ואייקן לקח את מהירות הטיפות הממוצעת להיות שווה למהירות הנוזל היוצא מתוך פיית הסילון (Ud = Uj). לכן, כעת ניתן להציג את מהירות המערבולת במונחים של מהירות הסילון:

(משוואה 4.30) – –

Machine Translated by Google

ניתן להעריך את גורם חיכוך הקיר ( ) באמצעות נוסחת Blasius עבור למינרית זרימת גבול שכבה לאורך לוח שטוח [121]. חשוב לציין כי זרימה סוערת לחלוטין בתוך צינור חלק (משוואה 4.31) בדרך כלל מתייחסים למספר ריינולדס (משוואה 4.20) גדולה מ-0004. משוואה 4.32 היא משוואת האגן פויסול שהיא ישים אם הזרימה היא למינציה.

(משוואה 4.31) עבור 2100 < Re" < 105 (זרימה סוערת) =

(משוואה 4.32) עבור Re" < 2100 (זרימה למינרית) =

החלפת משוואה 4.31, הרלוונטית לתנאי זרימת צינור סוערים, לתוך משוואה 4.30, הדברים הבאים מתקבלים על ידי Srinivasan ואייקן [76]:

(משוואה 4.33)

משוואה 4.33 משמשת לאחר מכן כדי להחליף למשוואה 4.29 כדי לקבל:

(משוואה 4.34)

ובמונחים של מספרים חסרי מימד, כתיבה כפונקציה עבור השרווד מספר (Sh):

(משוואה 4.35)

יש לציין שמשוואות 4.34 ו-53.4 מתקבלות באמצעות משוואה 4.31 ובכך יהיה תקף רק לזרימה סוערת בהתייחס לתנאי הנוזל ב פתרון מקשר kL Re" 1.34 שהסכים היטב 1.313 הנתונים הניסויים של Srinivasan ו-Aiken [76] שהראו kL Re " 1.34. מתאם של מספרים חסרי ממדים שהוא משוואה 4.35 אינו מייצג את האמת תלות של מספר שרווד במספר ריינולדס מכיוון שמספר וובר (אנחנו) מכיל איבר מהירות אשר בתורו משפיע על איבר מספר ריינולדס.

לכן, חשוב יותר לבטא את משוואה 4.35 במונחים של אוהנסורגה
מספר שאין לו איברי מהירות (משוואה 4.36). המספר של Ohnesorge הוא רלוונטי
לסילונים ומשמש באופן נרחב ליישומי פיזור, אטומיזציה וריסוס .[122]

(משוואה 4.36) Ohnesorge, Oh = מספר

התלות האמיתית של מספר שרווד במספר ריינולדס (Sh Re" 1.313) היא
ניתן על ידי משוואה 4.37 שיש לה את מספר אוהנסורגה:

(משוואה 4.37)

בהתייחס למשוואה 4.37, ניתן לראות שהתלות החזויה של
למספר שרווד על מספר ריינולדס יש ערך מעריך די גדול של 1.313. למרות שהתלות הזו קרובה לתלות
הניסויית של Sh Re1.34, יש להדגיש אותה
שוב שזה מבוסס רק על שמונה נקודות נתונים ניסיוניים על פני טווח צר מאוד
טווח מספרים של ריינולדס של 790 - 370 (טבלה 4.2), שאינם במשטר הזרימה הסוערת.

משוואה 4.37 לא העריכה בצורה חמורה את מספרי שרווד שנמדדו בטבלה 4.2
כפי שמוצג באיור 4.5. Srinivasan ואייקן [76] טענו כי בגלל המתאם שלהם הוא
נגזר על בסיס עבודתם של דייויס וטינג [118] אשר פותחה עבור מטוסים סוערים
של מים (לא טיפות); הם שילבו מקדם תיקון במשוואה 4.37 כדי לאפשר את זה
בקשה למקרה של טיפות. עם זאת, Srinivasan ואייקן [76] לא הזכירו את
העובדה שהנתונים שלהם אינם במשטר הזרימה הסוער.

Machine Translated by Google

טבלה 4.2: נתונים ניסיוניים של Srinivasan ואייקן [76]

מהירות זרימת ריצה (מ/ש) מספר ריינולדס מספר שרווד (נמדד)				
377.4 100.4				
445.8 117.1				
515.6 150.6				
548.9 179.9				
616.2 188.2				
685.6 200.8				
720.8 251.0				
788.6 267.7				

מקדם התיקון היה בצורת גורם גיאומטרי המבוסס על המומנטום

הבדלים בין זרם טיפות לסילון נוזל באותו קוטר. זה היה מחושב

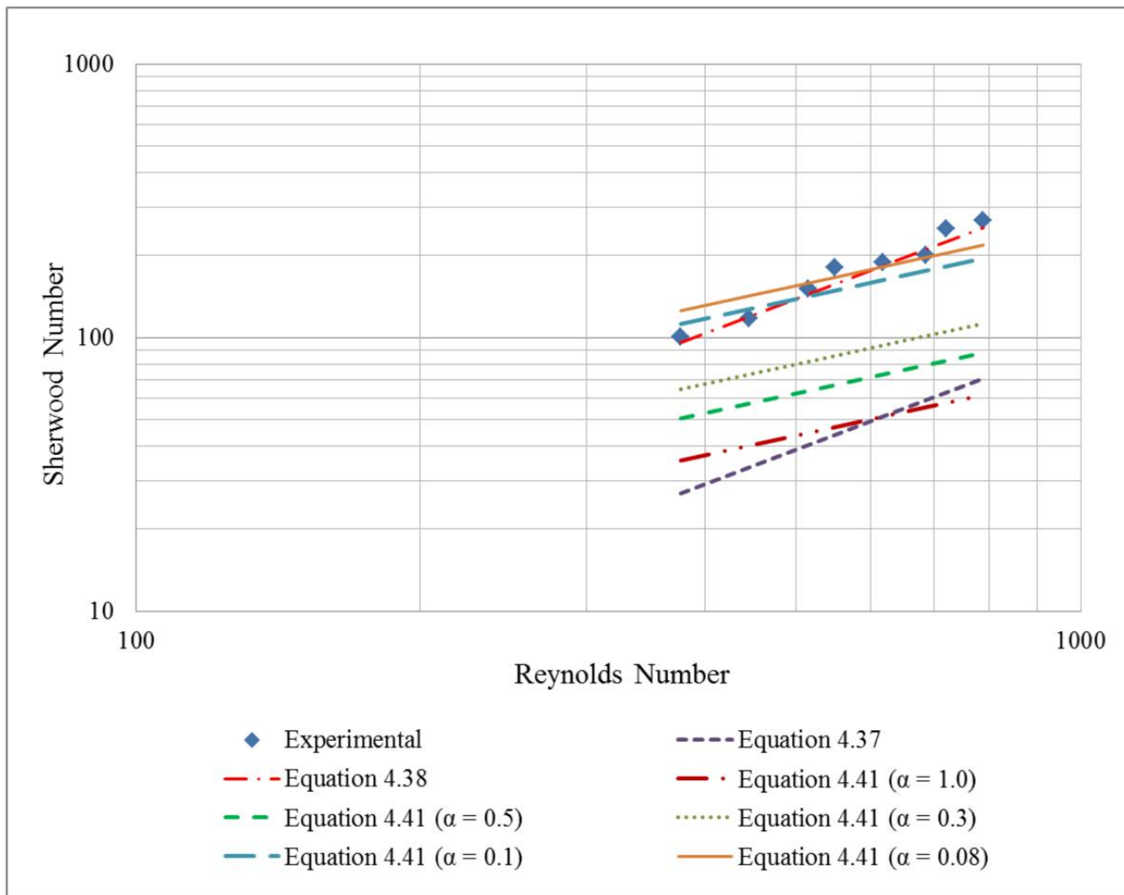
מאת Srinivasan ואייקן [76] להיות 3.59 וכאשר שולבו במשוואה 4.37, משוואה

התקבל 4.38. משוואה 4.38 מייצגת היטב את הנתונים הניסויים המוגבלים כפי שמוצג

באיור 4.5.

–

(משוואה 4.38)



איור 4.5: השוואה בין משוואות 4.37, 4.38 ו-4.41 עם הנתונים הניסויים של סריניוואסן ואייקן [76]

עם זאת, כפי שהוזכר קודם לכן, מספר ריינולדס המדווח בטבלה 4.2 נמוך מדי שהזרימה תהיה במשטר הסוער ולכן השימוש במשוואה 4.31 לא יכול להיות מוצדק ניסיון להשתמש במשוואה 4.32 במקום זאת מוצג כאן כדי לחקור אם עוד ניתן לקבל מתאם מוצדק.

החלפת משוואה 4.32 החלה על זרימה למינרית לתוך משוואה 4.30 נותן:

–

(משוואה 4.39)

*איור 4.5 משוכפל מ-[17]; באדיבות Elsevier (עיין בנספח D7).

באמצעות משוואה 4.39, משוואה 4.27 הופכת כעת:

4.40 (משוואה) וגם:

מבחינת מספר אוהנסורגה:

4.41 (משוואה)

בתנאים למינרים, הקשר בין מספר שרווד לבין ריינולדס

(משוואה 4.41). לפי דייויס וטינג [118], מספר הופך "Sh Re ל-$^{0.75}$

מספרי שרווד של סילוני מים למינריים הסופגים גז פחמן דו חמצני > "Re > 1000)

4000) נמדדו ודווחו כתלויים במספר ריינולדס בחזקת

מעט גבוה מ-5.0. לכן, מעריך מספר ריינולדס של 0.75 במשוואה הוא 4.41

סביר יותר לתנאים למינריים בהשוואה Srinivasan-לואייקן 1.313 [76] אינץ'

משוואה 4.38.

ניתן גם לראות שניתן לשנות את הגורם המספרי של משוואה 4.41

מבלי לשנות את הקשר של Sh Re0.75. ניתן לעשות זאת על ידי שינוי הערך של .

לפיכך, ניתן להסיק ששינוי הערך של (שהוא שרירותי) שווה ערך ל

הגישה של Srinivasan ואייקן [76] לשילוב גורם תיקון (גורם גיאומטרי

של 3.59) לתוך משוואה 4.37.

איור 4.5 מציג את התחזיות של משוואה 4.41 עם ערכים שונים של שרטוט

על אותן רשתות עם התחזיות של משוואות 4.37 ו-83.4, כמו גם הניסוי

נתוני טבלה 4.2 לשם השוואה. התאמה סבירה עם נתונים ניסיוניים מושגת על ידי

משוואה 4.41 באמצעות 0.08, = נתון על ידי משוואה 4.42:

4.42 (משוואה)

יצוין כי Srinivasan ואייקן [76] השתמשו בערך של 0.5 ואחריו
מקדם תיקון גיאומטרי של 3.59. בניסיון לברר מה האפקט נטו, פשוט
נוסחאות מתמטיות נכתבות כדי לייצג את הגורם המספרי של מספר שרווד
ביטוי (C'), במונחים של הגורם המספרי של ביטוי מהירות המערבולת (B') ו-:

(משוואה 4.43)

כדוגמה, עבור משוואה 4.38, C' = 0.16 ועבור משוואה 4.42, C' = 5.89. על
מצד שני, עבור זרימה סוערת (משוואה 4.33), B' = 0.2 ולזרימה למינרית (משוואה 4.39),
B' = 2.83.

על פי המתאם של Srinivasan ואייקן [76] (משוואה 4.38 עם C' = 0.16
ו-B' = 0.2), שהתבססה באופן שגוי על משוואת בלסיוס הסוערת ועם
בחירה של 0.5 = בנוסף למקדם גיאומטרי של 3.59, משוואה 4.43 מציינת שזהו
שווה ערך 0.04. [illegible] לתנאים למינרים
(משוואה 4.39), ניתן להשתמש במשוואה 4.43 כדי לוודא שמשוואה 4.42 היא תוצאה של בחירה
= 0.08.

בהתייחס למשוואה 4.23, הערך של מייצג את היחס בין העובי של
שכבת המערבולת הדלוחה ( ) לרדיוס של עיוות פני השטח עקב התקרבות
אדי (ר). ניתן להתייחס לערך של r כמדידה של גודל האדוות או הגלים
המשטח החופשי. במילים אחרות, זה מסמל את מידת ה"חלקות" של המשטח החופשי
וגודל המערבולת המתקרבת. מצד שני, ככל שהשכבה של ספוג עבה יותר
מערבולות ( ), ככל שההתנגדות להעברת מסה גבוהה יותר על פניה.

לפיכך, ניתן לקחת את הערך של כאינדיקציה לרמת חידוש פני השטח. א
ערך קטן של מצביע על רמה גבוהה של חידוש פני השטח מכיוון שהמערבולות הגדולות יחסית
יכול להתקרב יחסית מתחת לפני השטח החופשי כדי "לטאטא" ולהחליף עם
מומס טרי, ובכך שומר על שיפוע ריכוז טוב על פני הדק יחסית
תת שכבת דיפוזיה להעברת מסה. במסגרת ניתוח זה, הערך של
אלפא ( ) עשוי להיות מותאם כדי לשפר את ההסכמה עם נתוני הניסוי.

לסיכום, Srinivasan ואייקן [76] השתמשו במשוואות זרימה סוערות כדי לתאר
העברה המונית לטיפות במשטר הזרימה הלמינרית שאינה ניתנת להצדקה. אלטרנטיבה
מוצגת גזירה באמצעות משוואת Haen Poiseuille (משוואה 4.32). החדש
מתאם להעברת מסה לטיפות שנוצרו על ידי פירוק מבוקר של סילון נימי,
הרלוונטיים לנתונים של Srinivasan ואייקן [76] ניתן על ידי משוואה 4.42.

להעברת מסה לטיפות של מספר ריינולדס נמוך מערכת היחסים Sh Re”$^{0.75}$
או במשטר הלמינרי (משוואה 4.41) דומה לאלו שדווחו על ידי דייויס וטינג
[118], כאשר התלות של מספר שרווד במספר ריינולדס היא בחזקת
מעט גבוה מ-5.0 עבור סילוני מים למינריים (1000 < Re" < 4000).
הערך של עשוי להיות מותאם כדי לשפר את ההסכמה עם נתונים ניסיוניים, דומה בגישה
לזה של Srinivasan ואייקן [76] על ידי שילוב מקדם גיאומטרי של 3.59. שימוש ב-
מתאם העברת מסה חדש המבוסס על תנאי זרימה למינרית, התאמה סבירה עם
נתוני ניסוי התקבלו ב-=80.0. לפיכך, משוואה 4.42 עם 0.08 = עשויה להיות
מיושם ישירות על טיפות שמן הסויה שנוצרו על ידי התפרקות של סילון נוזל למינרי של
העבודה הזו.

4.5 סיכום

מודל מתמטי לתיאור תגובת ההאסטריפיקציה בין גז-נוזל
טיפות שמן ואדי אלכוהול מתקבלים בהתבסס על התיאוריה של ספיגת גזים בעקבותיו
על ידי תגובה כימית. מודל זה ניתן על ידי משוואה 4.14. משוואה 4.14 מורכבת מכמה
פרמטרים חשובים של מערכת התגובה שיש להגדיר כדי ליצור מודל של הגז-
תגובת טרנסיפיקציה נוזלית. הדבר נדון בסעיף 4.3.2. אחד מהפרמטרים האלה
הוא מקדם העברת המסה של הסרט הנוזלי (k_L) לטיפות הנוצרות על ידי התפרקות למינרית של
סילון נוזלי. מתאם מתאים נגזר בסעיף 4.4 בהתבסס על שכבת הגבול
תורת לביץ' [71].

לאחר הגדרת הפרמטרים הנדונים בסעיפים 4.3.2 ו-4.4, היחיד
לא ידועים במשוואה 4.14 הם הריכוז המיידי של המגיב B' (C_B) וה-
קבוע קצב תגובה מסדר שני (k_1) ומקדם ההגברה (E). הערך של C_B יכול
ייקבע בניסוי כפי שיפורט בפרקים 5 ו-6. כתוצאה מכך, ה
ניתן לקבוע את הערך של k_1 ו-E באמצעות משוואה 4.14 הבא. כאמור בסעיף 4.3.1,
k_1 של משוואה 4.14 הוא קבוע קצב התגובה "האמיתי" של תגובת ההאסטריפיקציה עם
לא שולבו אפקטים של העברה המונית. החישוב של k_1 הוא אחת המטרות העיקריות של
תזה זו (סעיף 2.7) והיא מאפשרת מודלים של קינטיקה התגובה של הגז-נוזל
תהליך טרנסיפיקציה.

5שיטת ניסוי.

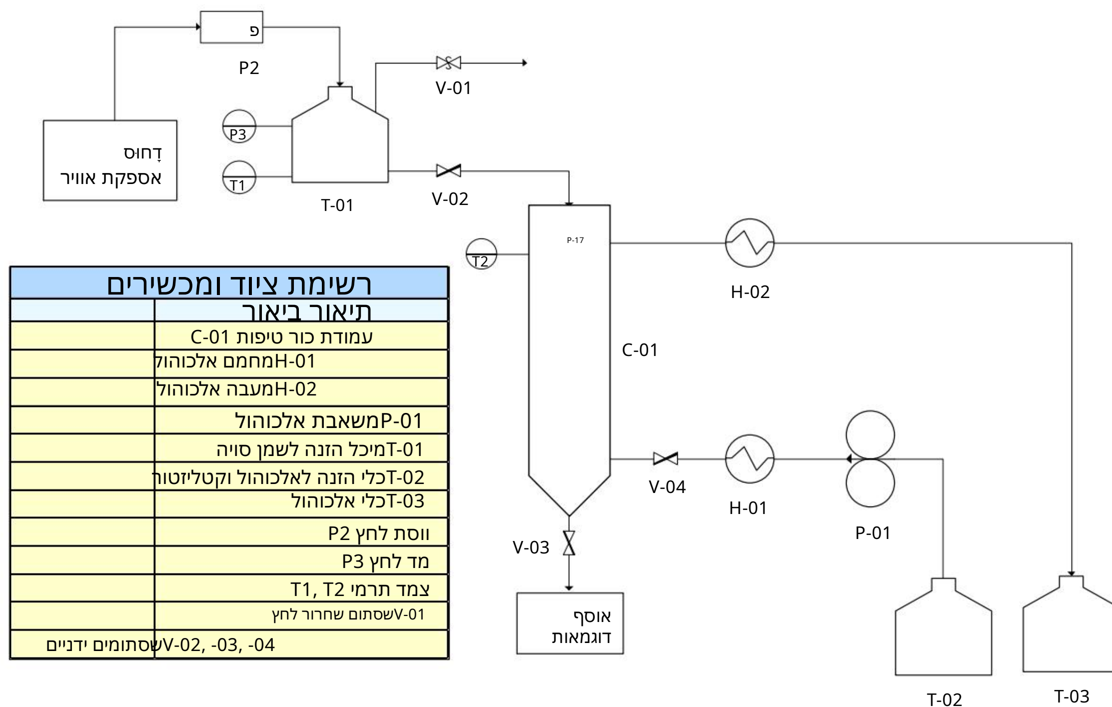
5.1מבוא

בפרק זה, מערך הציוד עבור מערכת תגובה גז-נוזל במעבדה, מגיבים וחומרים, נהלים ניסיוניים ושיטות ניתוח דגימות ניסיוניות הם מוצגת העבודה הניסיונית מחולקת לשני חלקים עיקריים. החלק הראשון של עבודת ניסוי מתבצעת כדי לאפיין את התכונות ההידרודינמיות של טיפות שמן (סעיף ,(5.3בעוד שהחלק השני הוא תגובת ההסתרה של גז-נוזל בפועל ניסויים (סעיף .(5.4

5.2הגדרת ציוד

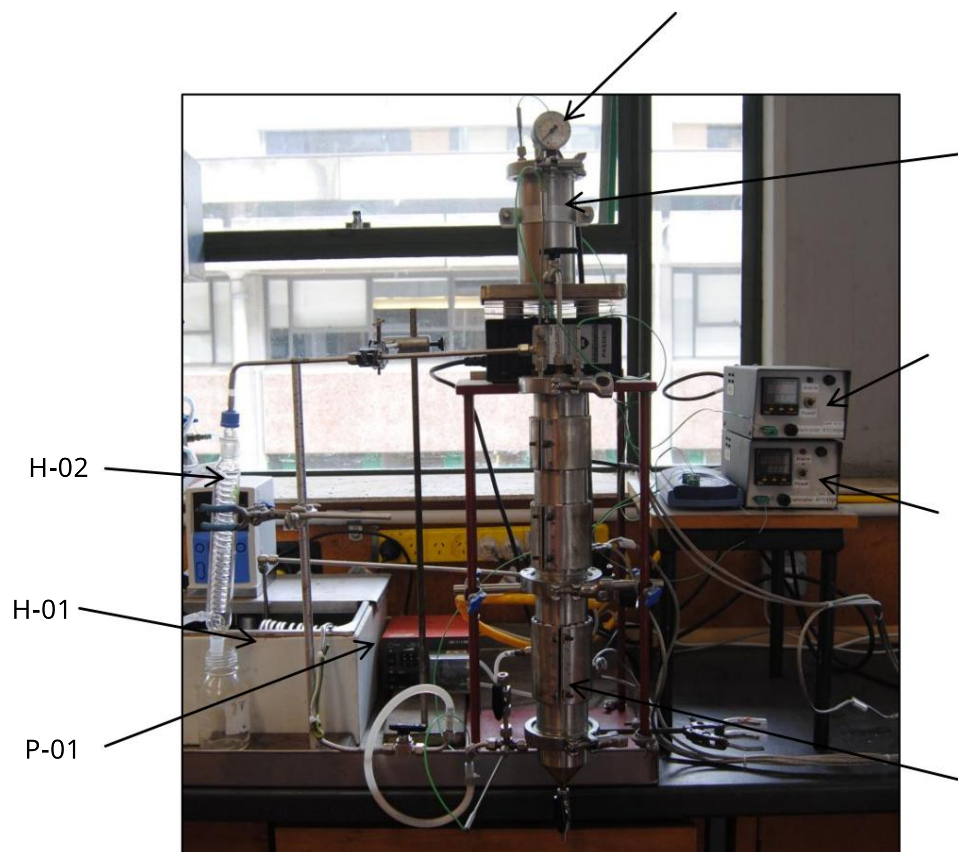
מערכת פשוטה של כור טיפות מעבדה פותחה בעבודה זו כך שה ניתן לחקור את האופי הבסיסי של טיפות נוזל בודדות שנוצרות. לאחר מכן, התוצאות שנגזרו מחקר ההתנהגות של טיפות בודדות יכולות לספק הבנה לתהליך תגובת ההסתרה בין גז-נוזל בקנה מידה פיילוט מגדל ריסוס ,[1]אחת המטרות העיקריות של תזה זו (סעיף .(2.7

איור 5.1 הוא ייצוג סכמטי של מערך הכור הטיפות של המערכת הסגורה בשימוש בעבודה זו. איור 5.2 הוא צילום ממשי של ההתקנה.



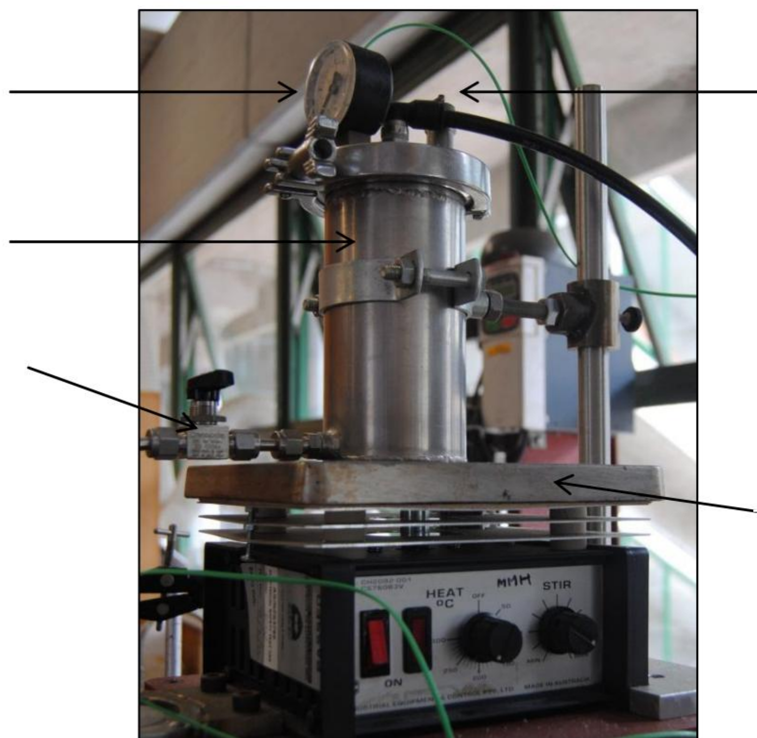
רשימת ציוד ומכשירים	
	תיאור ביאור
	עמודת כור טיפות C-01
	מחמם אלכוהול H-01
	מעבה אלכוהול H-02
	משאבת אלכוהול P-01
	מיכל הזנה לשמן סויה T-01
	כלי הזנה לאלכוהול וקטליזטור T-02
	כלי אלכוהול T-03
	ווסת לחץ P2
	מד לחץ P3
	צמד תרמי T1, T2
	שסתום שחרור לחץ V-01
שסתומים ידניים V-02, -03, -04	

איור 5.1: ציור סכמטי של מערכת הכור הטיפות בקנה מידה מעבדתי



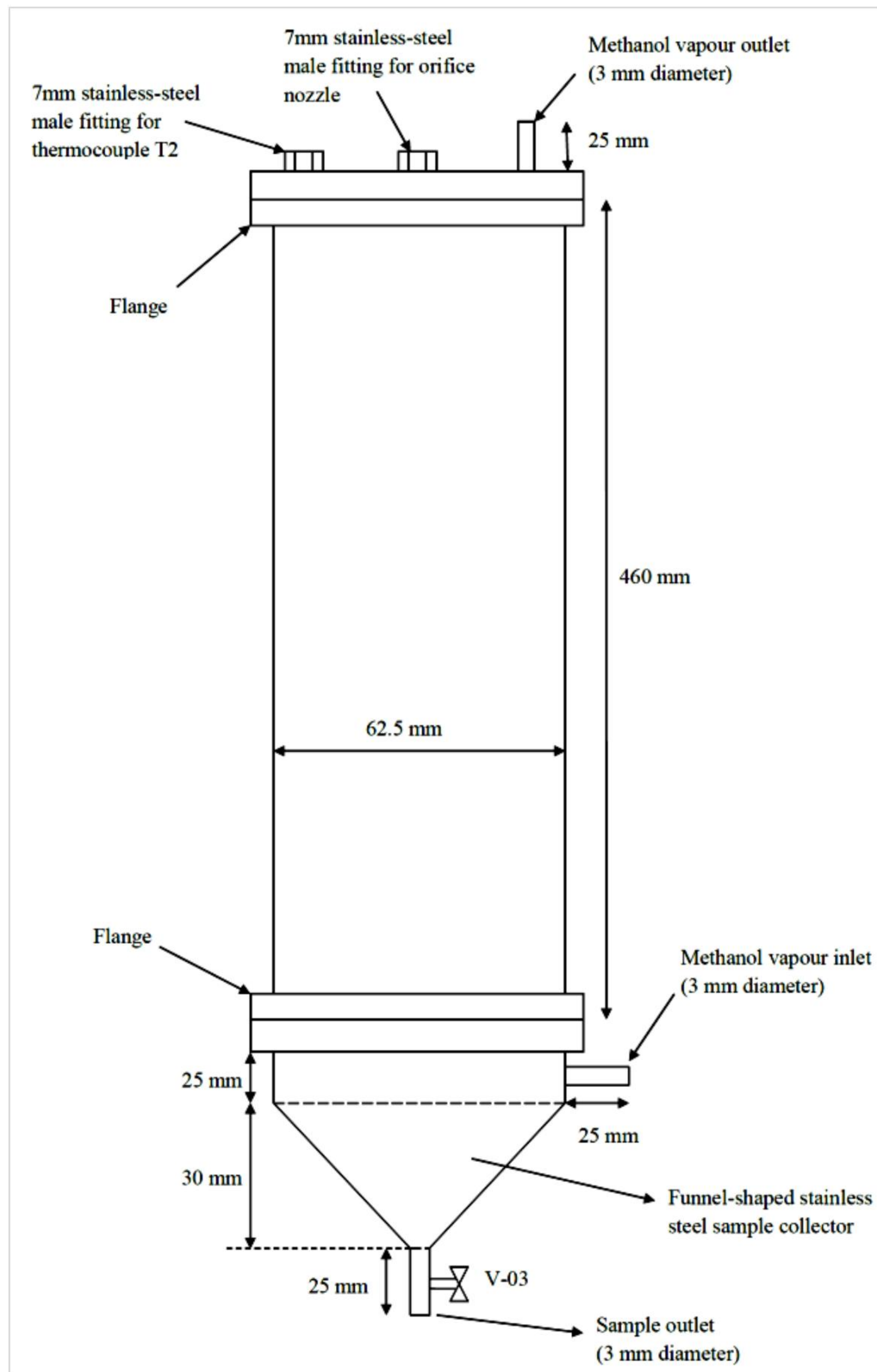
איור 5.2: צילום בפועל של מערכת כור הטיפות.

מיכל הזנת שמן סויה (T-01) וכור הטיפות (C-01) מיוצרים באמצעות נירוסטה המידות של T-01 הן קוטר 0.08 מ' × 0.23 מ' גובה, עם תואם מכסה אוגן נירוסטה ומחומם על פלטה חמה (איור 5.3). גם T-01 ו-C-01 מצוידים עם צמדים תרמיים T1 ו-T2 בהתאמה, והם מבוקרים בטמפרטורה. גם כן T-01 מצויד במד לחץ P3 ושסתום בטיחות להורדת לחץ V-01.



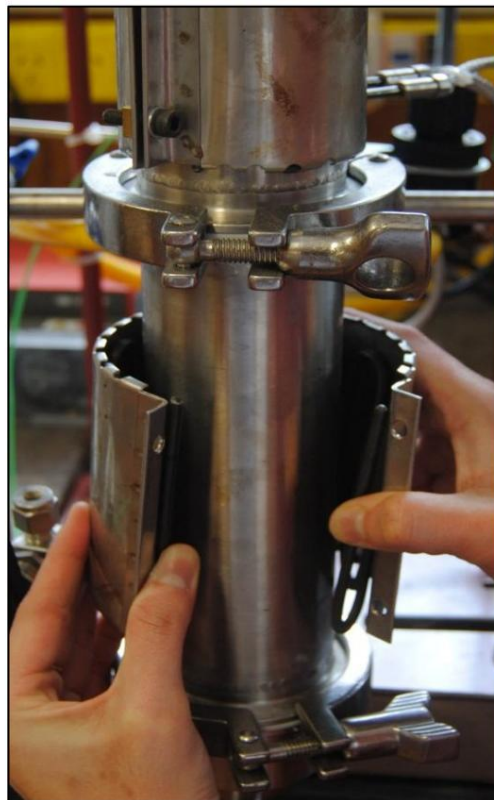
איור 5.3: מיכל הזנת שמן סויה (T-01)

C-01 מיוצר באמצעות אורך של 0.455 מ' של צינור נירוסטה סטנדרטי בגודל 2 אינץ' (0.625 מ' קוטר פנימי). C-01 מעוצב עם קצוות אוגן כך שניתן להסרה ממנו מערכת למטרות ניקוי. פיית פתח פתיחה בקוטר 0.34 מ"מ נרכשה מ Spraying Systems (NZ) Limited מחוברת בחלק העליון של C-01 להיווצרות טיפות שמן, בעוד החלק התחתון של C-01 מצויד באוסף דגימות מפלדת אל חלד בצורת משפך. איור 5.4 ממחיש את העיצוב של כור הטיפות C-01 ביתר פירוט.

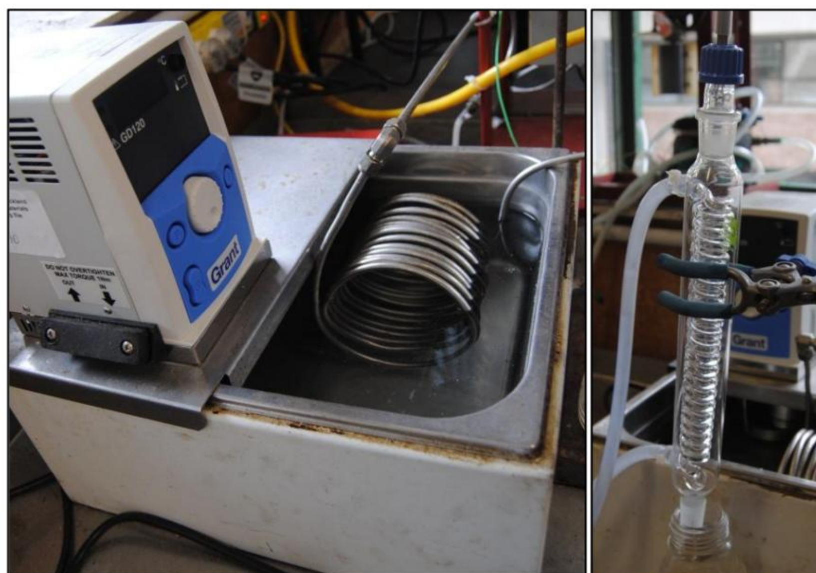


איור :5.4עיצוב כור הטיפות בקנה מידה מעבדתי מנירוסטטה (C-01)

C-01מחומם על ידי גוף חימום חשמלי הניתן להסרה "להדק" בהתאמה אישית על ידי Hislop and Barley Electrical Limitedלהתאמה לאורך גוף העמוד לפיזור חום אחיד לאורכו של הכור (איור .(5.5משאבת המתנול (P-01)היא מעבדה משאבה פריסטלטית. מחמם המתנול (H-01)מורכב מסליל צינורות נירוסטה שקוע באמבט מים חמים מבוקרת טמפרטורה המכילה 50%משקל אתילן גליקול (איור 5.6(א)), בו נשאב מתנול,. תוספת אתילן גליקול מעלה את נקודת הרתיחה של התמיסה ל-Co701 ולכן טמפרטורת אמבט המים של עד 100oC הוא בר השגה. מעבה המתנול H-02משתמש בזרימה רציפה של מי ברז קרים בתור נוזל קירור (איור 6.5(ב)).



איור :5.5מחמם האלמנטים החשמליים "להדק" של C-01



(א) (ב)

איור 5.6: (א) מחמם מתנול (H-01), (ב) מעבה מתנול (H-02)

5.3חומרים

שמן סויה אכיל שנרכש מסופרמרקט מקומי (Taiping Trading Limited,
ניו זילנד) נבחר כחומר הגלם לעבודה בתזה זו מכיוון שהוא נפוץ
משמש כשמן הזנה למחקר ביו-דיזל. מתנול בדרגה טכנית ו-1-פרופנול (>
99.8%טוהר) נרכשים Sigma-Aldrich-ומשמשים כמגיבים. עבור גז-נוזל
ניסויי טרנספורמציה באמצעות מתנול, אבקת נתרן מתאוקסיד בדרגת מגיב (95
%טוהר) שנרכש Sigma-Aldrich-ממשמש כזרז. עבור גז-נוזל
ניסויי טרנסיפיקציה באמצעות פרופנול 1, נתרן פרופוקסיד משמש כזרז
במקום זאת, זרז נתרן פרופוקסיד מוכן על ידי המסת כמויות ידועות של טהור
מתכת נתרן שנרכשה Sigma Aldrich-מב-1- .propanolהסיבה לכך היא שלא כמו נתרן
מתאוקסיד, נתרן פרופוקסיד אינו זמין מסחרית. הכנת הזרז
נהלים מפורטים בסעיף 5.5.1.

5.4אפיון טיפות שמן סויה

החלק הראשון של עבודת הניסוי בתזה זו עוסק באפיון של טיפות שמן סויה שנוצרו בתוך כור הטיפות C-01. אפיון של תכונות הידרודינמיות של טיפות שנוצרו לפני ביצוע גז-נוזל בפועל ניסויי טרנספורמציה חשובים כדי (i)לקבוע את משטר הזרימה של טיפות אלה והאם הם דומים לאלה המיוצרים בתרסיס של בהזדי ופאריד [1, 2] כור, וכן (ii)לאפשר חישוב של מקדם העברת מסה של סרט נוזלי בתוך השמן טיפות, kL(משוואה 4.41)לשימוש במודל המתמטי (משוואה 4.14).

5.4.1היווצרות טיפות שמן סויה

כפי שהוזכר בסעיף 3.4, השיטה ליצירת טיפות שנבחרה לשימוש בכך התזה היא באמצעות פירוק ריילי של סילון נוזלי. בהתייחס להגדרת הציוד ב איור 5.1, שמן סויה מחומם בתוך T-01על גבי פלטה חמה עם ערבוב מגנט. כאשר V-02סגור, אספקת אוויר דחוס (מד 41.4 - 137.9 kPa)משמשת ללחץ על שמן סויה. סילון נוזלי נימי מיוצר כאשר שמן סויה בלחץ ומחומם נאלץ דרך פיית הפתח של 0.34מ"מ המותקנת בחלק העליון של C-01. סילון הנוזל הזה נשבר אז למעלה לתוך זרם של טיפות.

5.4.2כיול של זרימת שמן סויה

קצב הזרימה של סילון שמן הסויה תלוי בטמפרטורה ובלחץ בתוך T-01. מכאן כיול של קצב זרימת שמן הסויה כפונקציה של שני אלה פרמטרים חיוניים. הזמן הדרוש לאיסוף 50מ"ל של שמן סויה שיוצאים מהשטח זרבובית הפתח נמדדת בקריאות טמפרטורה T1של 80oC, 90oC ו-100oC, יחד עם קריאות לחץ מד P3של 41.37 kPa, 68.95 kPa, 110.32 kPa ו-9.731 kPaבהתאמה. כל מדידה בזוג טמפרטורה ולחץ חוזרת על עצמה שלוש פעמים, וכתוצאה מכך 36 קריאות בסך הכל.

5.4.3 חישוב מספרים חסרי מימד

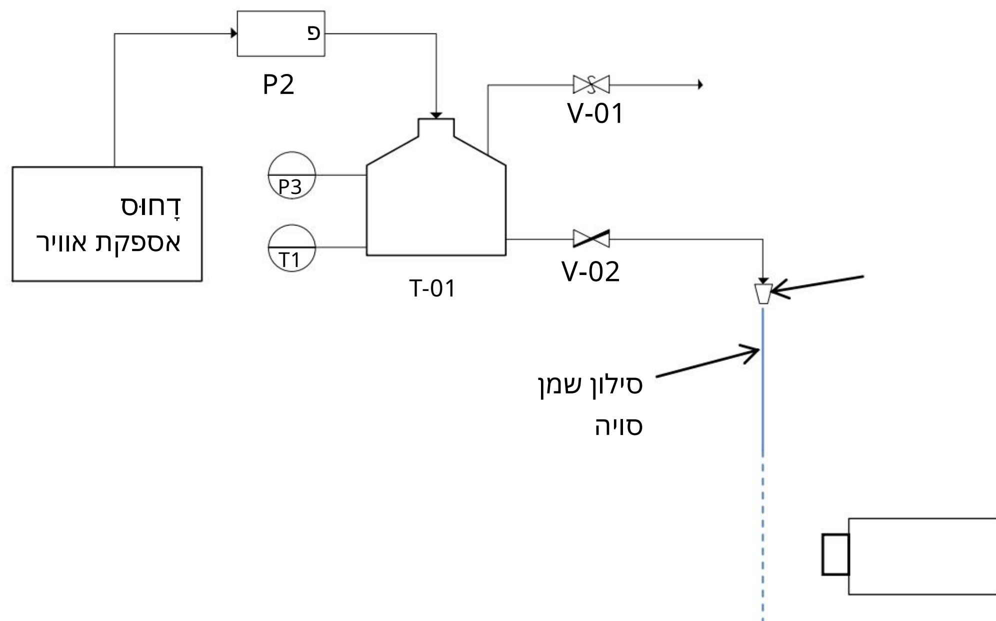
עם קצב זרימת שמן הסויה במקום, מהירות סילון שמן הסויה יכולה להיות מחושב באמצעות משוואה 5.1.

(משוואה 5.1)

מהירות סילון שמן הסויה מאפשרת אז את חישוב המספרים חסרי הממדים – מספר ריינולדס, מספר וובר ומספר אוהנסורגה המשמשים להגדרת ה תכונות הידרודינמיות ומשטרי זרימת נוזלים. אלה הוגדרו בעבר על ידי משוואה 3.6 עד 3.9

5.4.4 מדידת קוטר טיפות

מצלמת רפלקס דיגיטלית של Canon 450D (DSLR) עם תקן ISO 800, 1/50 שנייה מהירות תריס ועם הפלאש המובנה מופעל משמש לצילום התמונות של פירוק סילון שמן סויה בטמפרטורות ולחצים שונים כאמור בסעיף 5.4.2. זֶה יש לציין שגוף הכור C-01 מוסר כדי לאפשר תצפית ישירה על פירוק סילון נוזל (איור 5.7). התמונות של הסילון וההתפרקות שלאחר מכן לטיפות הם משמשים למדידה ישירה של קוטר הטיפות ולבסס את הקשר ביניהן גודל טיפות וטמפרטורת שמן סויה ולחץ הנעה T-01.



איור 5.7: הגדרת ציוד לצילום תמונות של התפרקות סילון שמן סויה

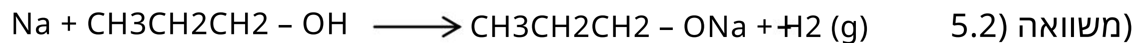
5.5 תגובת גז-נוזל טרנסיפיקציה

5.5.1 הכנת תמיסת זרז

הזרז הבסיסי הנבחר לתגובת ההאסטריפיקציה בתזה זו הוא אלקוקסיד של נתרן (מתכת בסיסית) בגלל פעילותו המעולה בהשוואה לאחרים סוגי זרז בסיס (סעיף 2.3.1). עבור מתנול, תמיסת הזרז נתרן מתאוקסיד הוא מוכן על ידי המסת כמות ידועה של נתרן מתוקסיד זמין מסחרית אבקה במתנול טהור. בתזה זו נבדקות שתי עומסי זרז שונים: 2.5 גרם/ליטר ו 5.0 גרם לליטר נתרן מתאוקסיד במתנול.

עבור 1-פרופנול, תמיסת הזרז נתרן פרופוקסיד מוכנה במעבדה על ידי המסת מתכת נתרן טהורה ב-1- propanol. הסיבה לכך היא שנתרן פרופוקסיד לא זמין מסחרית. במקרה זה, נעשה שימוש בתמיסת נתרן פרופוקסיד של 5.0 גרם/ליטר.

ראשית, ליטר אחד של 1-פרופנול נמדד לתוך בקבוק זכוכית. זה ממוקם על גבי א בוחש מגנטי ולשים מתחת לשמיכת חנקן רציפה במנדף אדים. חַנקָן השמיכה מיועדת למטרות טיהור מכיוון שהמסה (תגובה) של מתכת נתרן ב-1- פרופנול משחרר גז מימן לפי משוואה 5.2.



בינתיים, 5.0 גרם של קוביות מתכת נתרן טהורות נשקלים לתוך כוס
המכיל -ההקסאן. ה-n- Hexane אמור: (i) לשטוף עקבות של בנזין שממנו
בלוקים מתכת נתרן מאוחסנים, ו (ii) למזער את החשיפה לאוויר אשר יגרום מהיר
חמצון של נתרן. בעזרת אזמל, חותכים את גוש הנתרן הנשקל
כ-5.0 ס"מ חתיכות והוסיפו לתוך ה-1-פרופנול המוכן בהדרגה. ה-1-
תמיסת פרופנול בוחשת מתחת לשמיכת חנקן עד שהנתרן ירד לחלוטין
מוּמַס

5.5.2 נהלי הפעלה

ניסויי תגובת ההאסטריפיקציה של גז-נוזל מתבצעים באמצעות ההתקנה
המתואר באיור 5.1. ראשית, תמיסת הזרז שהוכנה בסעיף 5.5.1 מוזגת לתוך
מיכל הזנת אלכוהול H-01 .T-02 מופעל ונשמר ב 80oC.- זרימה רציפה של ברז קר
מים מסופקים ל-H-20. בינתיים, שמן סויה מחומם ונשמר ברמה מוגדרת
טמפרטורה ב-T-10. תנור החימום C-01 מופעל גם הוא ונשמר בטמפרטורה מוגדרת
שתאם את הטמפרטורה ב-T-10. לאחר שכל הטמפרטורות הגיעו למצב יציב, P-01
מופעל ותמיסת הזרז מתאדה ב-H-10, ולאחר מכן מתמלאת ב-C-10
ומתמצה ל-T-30. תמיסת הזרז מופצת במערכת עד הכל
הטמפרטורות הגיעו שוב למצב יציב.

5.5.3 תגובה ואיסוף דגימות

וסת הלחץ P2 מותאם להשגת לחץ מוגדר (P3) בתוך T-01.
ברגע ש-3P יציב, V-02 נפתח ושלב שמן הסויה מגיח לתוך C-01 שהוא כעת
מתמלא בשלב אדי זרז המתנול, ומתרחשת תגובת הגז-נוזל.
מצב איזותרמי בתוך C-01 נשמר על ידי הבטחת T1 ו-2T לתת אותו דבר
קריאת טמפרטורה בכל עת.

שמן סויה שהגיב מצטבר בתא הדגימה בתחתית C-01
(איור 5.4). לאיסוף דגימות תגובה, V-02 סגור ו-V-03 נפתח כדי לחלץ את
שמן סויה הגיב. דגימות תגובה נאספות ישר לתוך מיכל מדגם מלא

עם 5 מ"ל של מים מזוקקים קרים, ומנערים כדי לעצור את התגובה על ידי הסרת החום ואת
זרז מסיס במים ומתנול. יש לציין שזה גם מחלץ את הגליצרול הקוטבי,
תוצר לוואי של התגובה. שלב האסטר/שמן נפרד אז משלב המים; מוֹבִיל
להיווצרות של שתי שכבות נפרדות לאחר שהותירו להתיישב למשך חצי שעה. החלק העליון שמנוני
לאחר מכן מופק השלב לניתוח כדי לוודא את הרכבו. ניתוח מדגם מפורט
שיטה באמצעות כרומטוגרפיית גז מוצגת בסעיף 5.6.

ניסויי תגובת טרנסיפיקציה גז-נוזל מתבצעים בשעה שונה
תנאים כסיכום בטבלה 5.1. ניסוי מס' 1 עד מס' 20 מתבצע באמצעות 5 גרם/ליטר
נתרן מתאוקסיד במתנול. התנאים המפורטים בטבלה 5.1 חוזרים על עצמם בקבוצה אחרת
של ניסויים באמצעות 2.5 גרם/ליטר של נתרן מתאוקסיד במתנול (ניסוי מס' 21 עד מס' 40). זֶה
יש לציין שכל ניסויי תגובה גז-נוזל (ניסויים מס' 1 עד מס' 40) משוכפלים
3 פעמים כל אחד.

טבלה :5.1סיכום התנאים לניסויי תגובה גז-נוזל תוך שימוש ב-0.5 גרם/ליטר

טעינת זרז

			מספר סימוכין	טמפ' T-01 הזנת תגובה בסות (T1, P2) (kPa)
80מעלות צלזיוס			#1	55.19
			#2	82.74
			#3	110.32
			#4	137.9
85מעלות צלזיוס			#5	55.19
			#6	82.74
			#7	110.32
			#8	137.9
90מעלות צלזיוס			#9	55.19
			#10	82.74
			#11	110.32
			#12	137.9
95מעלות צלזיוס			#13	55.19
			#14	82.74
			#15	110.32
			#16	137.9
100oC			#17	55.19
			#18	82.74
			#19	110.32
			#20	137.9

5.5.4הליכי כיבוי

לאחר השלמת תגובות גז-נוזל, ודגימות תגובה מופקות, ה
ציוד החימום הבא נכבה לראשונה: (i)פלטה (ii) ,T-01דוד חשמלי ,C-01
וכן (iii)מחמם אמבט מים .H-01לאחר מכן כל מקורות הכוח מנותקים ומנתקים.
וסת הלחץ P1מותאם כך ש-T-10 כבר לא בלחץ. לאחר מכן, P-01מוחלף
כבוי מי הברז הקרים ממשיכים לזרום ב-H-20 עד שלא מתעבה יותר מתנול לתוך -T
03.מערך הניסוי נשאר להתקרר עד ש-T1 ו-T2 מצביעים על טמפרטורות נמוכות

מספיק לטיפול בטוח, כלומר 40oCומטה. לאחר מכן מנקים את מערך הציוד השתמש ביסודיות במי סבון חמים והניח לייבוש מלא באוויר לשימוש הבא.

5.6 כרומטוגרפיית גז של גלאי מיונן להבה (GC-FID)

דגימות התגובה כפי שנאספו בסעיף 5.5.3 מנותחות כדי לקבוע את שלהן הֶרכֵּב. המכשיר המשמש לניתוח דגימות אלו הוא Shimadzu (דגם GC-17A) מכונת כרומטוגרף גז של גלאי מיונן להבה (GC-FID) עם ממשק מחשב (איור 5.8). ה-CG- FID מצויד בעמודת MXT-Biodiesel TG (0.32 מ"מ פנימית קוטר 15 × מ' אורך) נרכש מחברת Restek (ארה"ב), המתאים לניתוח של מינים הקשורים לחקר ביו-דיזל.



איור 5.8: Shimadzu GC-FID (דגם GC-17A) וממשק מחשב

תוכנית ההגדרות והטמפרטורה המשמשת ל-CG- FID פותחה בבית במיוחד עבור יישומי מחקר ביו-דיזל, והוא מסוכם בטבלה 5.2. אוּלָם, לפני שניתן לנתח את דגימות התגובה, יש לכייל תחילה את ה-CG- FID באמצעות פתרונות סטנדרטיים, כמתואר בסעיף 5.6.1.

טבלה 5.2: הגדרות GC-FID

גז נשא הליום				
מצב הזרקה Splitless				
בַּרַץ 45 kPa				
זרימה עוקבת / זפימה סוקלת				
זרם עמודות				
יחס פיצול 3.0				
מהירות לינארית 41.7ס"מ לשנייה				
מַזרֵק טֶמפֶּרָטוּרָה	275מעלות צלזיוס			
גַלַאִי טֶמפֶּרָטוּרָה	310מעלות צלזיוס			
זמן החזקה	בטמפרטורת עמודה	קצב הרמפה		
180מעלות צלזיוס 1דקה	טֶמפֶּרָטוּרָה	-	1	
250מעלות צלזיוס -	תָכְנִית	31Co/דקה	2	
400מעלות צלזיוס 10דקות		20מעלות לדקה	3	

5.6.1 כיול של GC-FID

ה-CG- FIDמכויל באמצעות פתרונות סטנדרטיים של מינים כימיים טהורים הצפויים להיות נוכח בדגימות התגובה של עבודה זו, כלומר: מונו-, די-וטריגליצרידים, ו מתיל אסטרים (ביודיזל). דרגת כרומטוגרפיית גז (GC)של מונו-אולאין בטוהר גבוה (מונוגליצרידים), די-אולאין (דיגליצרידים), טרי-אולאין (טריגליצרידים) ומתיל אולאט הם נרכש מסיגמא אלדריץ' (NZ).כל אחד מהמינים הללו נשקל ומכינים אותם ריכוזים ידועים של 4.0 - 10.0מ"ג/מ"ל, באמצעות דילול עם n-Hexaneבדרגה GC(סעיף 5.6.2).התמיסות המוכנות מועברות לאחר מכן לבקבוקונים של 1.5מ"ל להזרקת GCו אָנָלִיזָה

עם הזרקה לתוך GC-FIDוניתח באמצעות התוכנית המסוכמת בטבלה 5.2,מופקת כרומטוגרמה עם מראה של שיא המתאים לכל מין הווה זמן השמירה של כל פסגה כפי שהוא מופיע בכרומטוגרמה ייחודי גם ל מינים שונים. לפיכך זיהוי של מינים על סמך זמן השמירה של פסגות על

כעת אפשרית כרומטוגרמה. זמני השמירה של פסגות התואמות לאסטרים מתיל, מונו-די וטריגליצרידים, המתקבלים מעבודת הכיול של עבודת גמר זו מסוכמים בטבלה 5.3.

טבלה 5.3: זיהוי מינים בהתבסס על זמני השיא של הכרומטוגרמה

זמן שמירה שיא בכרומטוגרמה	
מתיל אולאט (מתיל אסטרים) 6.0 – 8.5 דקות	
מונו-אולאין (מונוגליצריד) 10.5 – 12.5 דקות	
די-אולאין (דיגליצריד) 15.5 – 17.0 דקות	
טרי-אולאין (טריגליצריד) > 17.5 דקות	

בנוסף, ניתן למדוד את מספר יחידות השטח מתחת לפסגות באמצעות ה- תוכנת Shimadzu GC, ובקורלציה לריכוזים הידועים של התמיסות הסטנדרטיות מוזרק איורים A1 עד A4 בנספח א' הם עקומות הכיול של ריכוז השטח עבור כל מין שהתקבל לעבודה זו.

5.6.2 הכנת דגימת תגובה

מכיוון שה-GC- FID מכויל באמצעות תמיסות סטנדרטיות שהוכנו בריכוזים בין 4.0 - 10.0 מ"ג/מ"ל, דגימות התגובה שנאספו מתגובת גז-נוזל יש להכין ניסויים (סעיף 5.5.2) לריכוזים שנופלים ביניהם טווחים גם כן. עבור כל ניסוי, השכבה השמנונית העליונה ביותר מופקת ו-04 מ"ג נשקל לתוך בקבוק נפח של 5 מ"ל. לאחר מכן ממלאים את הבקבוקון הזה ב-5 מ"ל של n- הקסאן, ומעורב; יצירת תמיסה לדגימה של 8.0 מ"ג/מ"ל. יש לציין שה-5-mL לבקבוק נפח שנרכש מסיגמא-אלדריך יש סמן קו המציין את רמת -5 נפח מ"ל של נוזל ברמת דיוק של ±0.04 מ"ל.

לאחר מכן יוצקים תמיסה מוכנה זו לתוך בקבוקון GC של 1.5 מ"ל מוכן להזרקה ה-GC- FID לניתוח. לכרומטוגרמה המתקבלת צפויים שיאים התואם לכל המינים כמפורט בטבלה 5.3. שימוש בעקומות הכיול באיורים A1 -A4, לכעת ניתן לכמת את הרכב דגימת התגובה.

5.7 סיכום

מערכת מעבדה פשוטה לכור טיפות פותחה לעבודה ניסיונית של
התזה הזו. מערכת זו (איור 5.1) מאפשרת ייצור של טיפות נוזלים באמצעות ה-Rayleigh
התפרקות של סילון נוזלי. החומרים והריאגנטים המשמשים לעבודת הניסוי הם גם
המובא בסעיף 5.3. לאחר מכן, התכונות ההידרודינמיות של זרימת סילון שמן סויה ו
ניתן למדוד את טיפות השמן שנוצרו לאחר מכן באמצעות ההליכים המפורטים בסעיף
5.4. המאפיינים ההידרודינמיים של זרימת הסילון והטיפות מגדירים את החשיבות
מספרים חסרי מימד: hO-ıRej, WeL, Sc (משוואות 3.6 עד 3.9) ולאחר מכן
מקדם העברת מסה של סרט נוזלי, kL (משוואה 4.41).

ניסויים בתגובת טרנסיפיקציה של גז-נוזל בין טיפות שמן סויה לבין א
אדי אלכוהול יכולים להתבצע באמצעות ההליכים המפורטים בסעיף 5.5. התגובה
דגימות שנאספו מניסויים אלה מנותחות באמצעות GC-FID. סעיף 5.6
הסביר כיצד ניתן לכייל את ה-CG- FID כדי לזהות ולכמת מינים חשובים
צפויים להיות נוכחים בדגימות התגובה: אסטרים מתיל, מונו-, די-ו
טריגליצרידים. לאחר מכן, ניתן לקבוע את הרכב דגימות התגובה. זֶה
מאפשר חישוב של המרת שמן סויה של דגימות התגובה (XB) כפי שיהיה
הנדון בסעיף 6.3.1.

לסיכום, סעיפים 5.4, 5.5 ו-6.5 מתארים את הנהלים עבור הניסוי
מדידות של kL- ו-XB אשר ישימות ישירות לשימוש במשוואה 4.14 ל
דגם את תגובת ההאסטריפיקציה של גז-נוזל. המדידות הניסיוניות ו
תוצאות המידול הבאות מוצגות בפרק 6.

פרק 6:תוצאות ודיונים

6.1מבוא

פרק זה מציג את הממצאים מעבודת הניסוי שבוצעה בכך
תזות, מלוות בדיונים. מתודולוגיית הניסוי הוצגה בעבר ב
פרק 5.בפרק זה, תוצאות הניסוי והדיונים הנלווים אליהם
מאורגן לארבעה חלקים:

מאפיינים של טיפות שמן סויה
ii.ניסויים בתגובת טרנסיפיקציה של גז-נוזל
iii.הדמיית מודל
iv.אימות מודל באמצעות נתוני ספרות קיימים

לאחר מכן נסגר הפרק בסיכום הממצאים העיקריים.

6.2אפיון טיפות שמן סויה

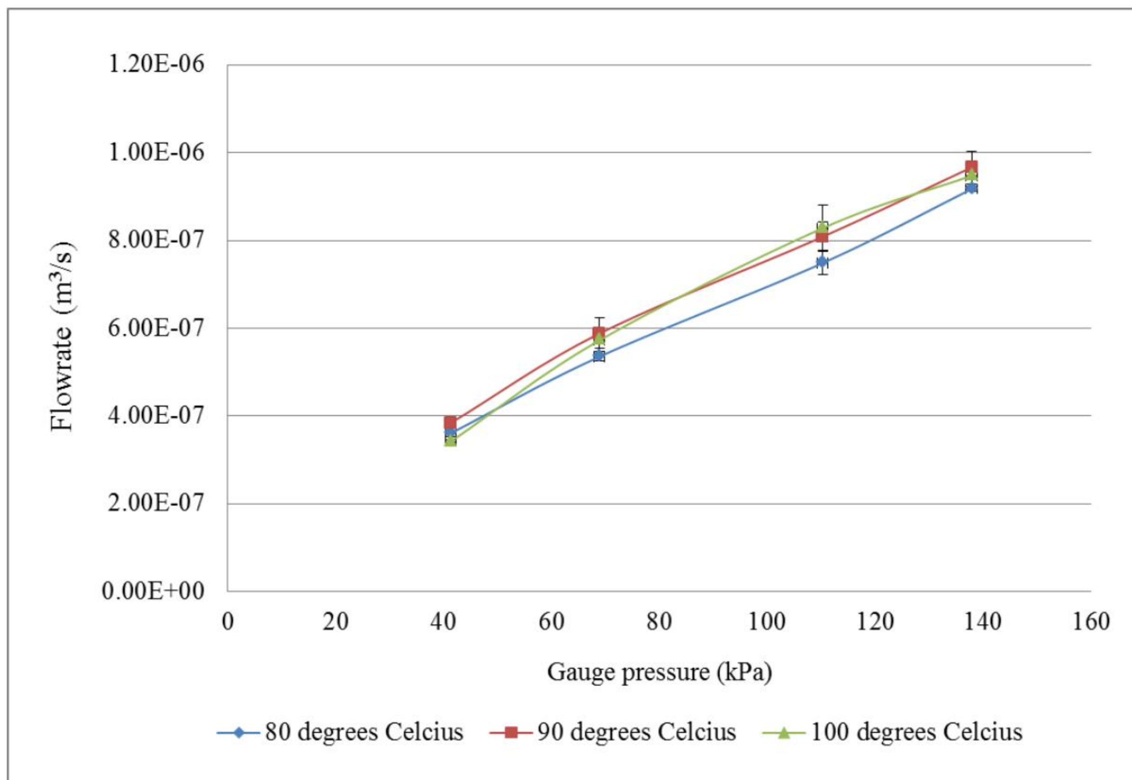
6.2.1כיול של זרימה ומהירות סילון שמן סויה

קביעת קצב הזרימה הנפחית של סילון שמן סויה ולאחר מכן שלה
מהירות כפונקציה של הטמפרטורה ולחץ הנסיעה חשובה בעבודה זו. זֶה
זה בגלל שמהירות סילון שמן הסויה מאפשרת חישוב של חשיבות
מספרים חסרי מימד המזהים את התכונות ההידרודינמיות שלו כפי שנדון ב
סעיף 6.2.2בהמשך. לחץ הנהיגה הוא הלחץ של אוויר דחוס המשמש להנעת
שמן סויה מחומם ב-T-10 (איור 5.1)דרך פיית הפתח, ויוצר סילון נוזלי אשר
מאוחר יותר מתפרק לטיפות כמתואר בסעיף 5.4.1.

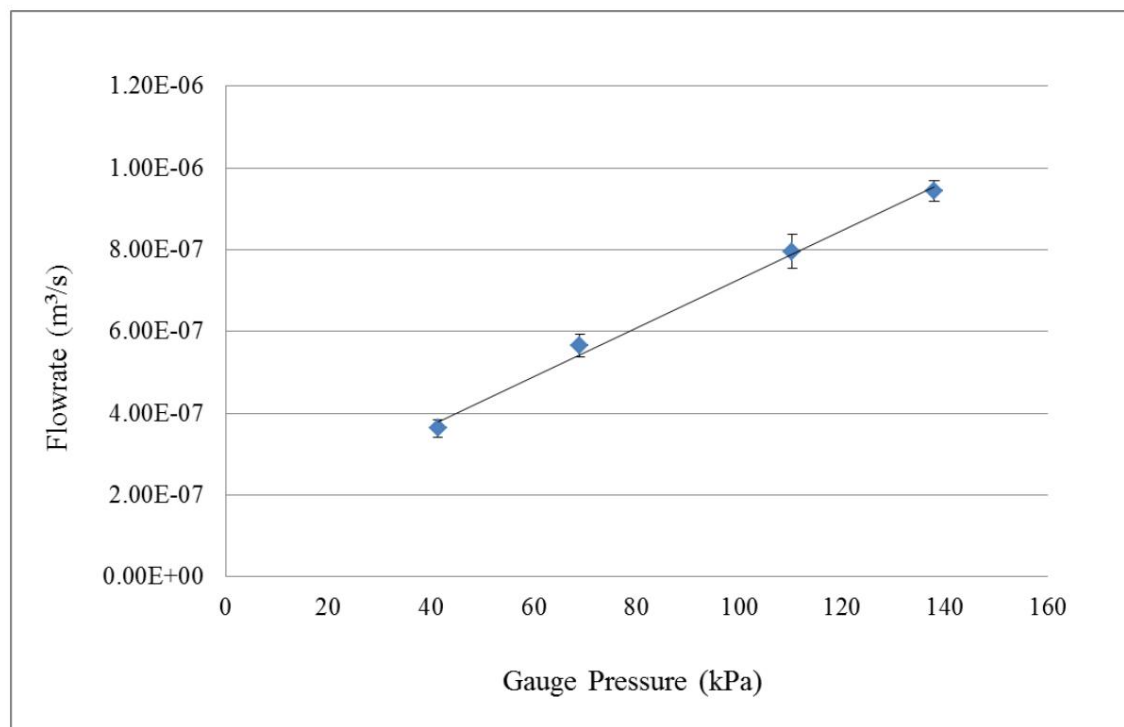
איור 6.1מציג את המדידות של קצב זרימת שמן סויה בטמפרטורות שונות
ולחצי נהיגה. לפי איור 6.1,נמצא לטמפרטורת שמן הסויה
השפעה לא משמעותית על קצב הזרימה הנפחית של הסילון. ככזה, צפיפות שמן הסויה היא
הניח קבוע מכיוון שהשונות שלו עם הטמפרטורה (20 - 30oC)ידועה כפחות מ
1.4% [123].עם זאת, זה לא המקרה עם צמיגות שמן סויה כפי שנדון בהמשך.
לפיכך, קצב הזרימה הנפחי הממוצע של שמן סויה נקבע בזאת כפונקציה של

Machine Translated by Google

לחץ הנהיגה בלבד. גרף הכיול הסופי עבור זרימת סילון שמן סויה מוצג ב איור .6.2



איור :6.1מדידות של קצב זרימה נפחי סילון שמן סויה בטמפרטורות שונות

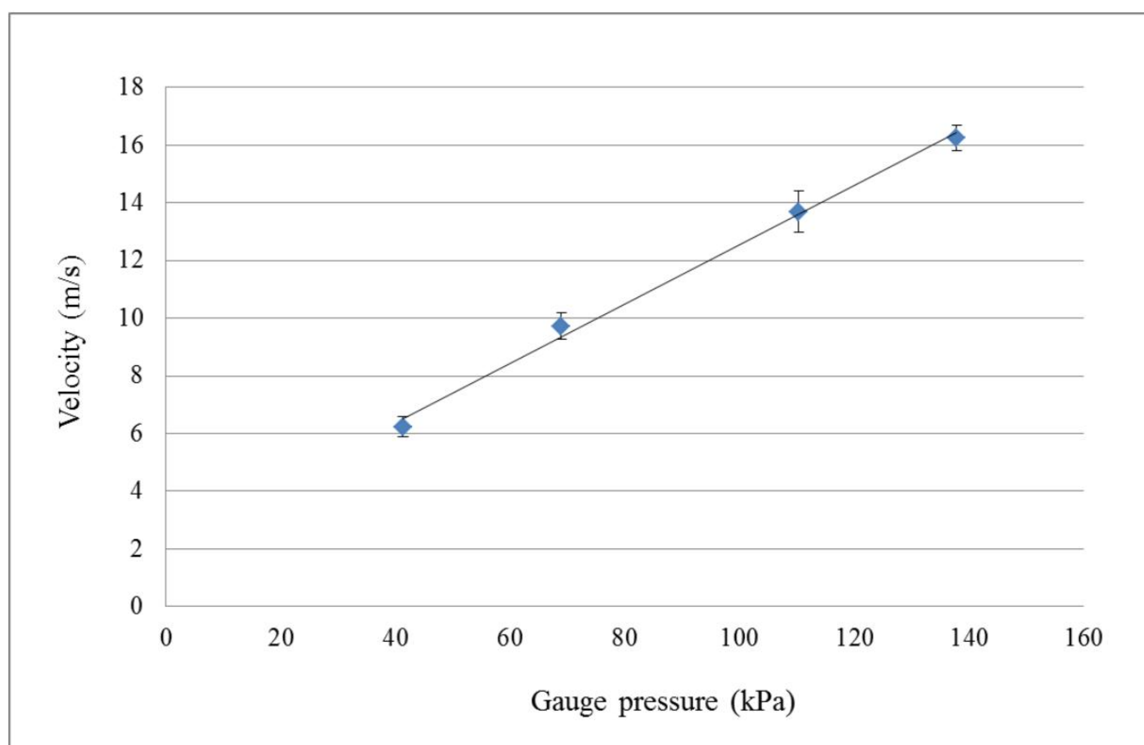


איור :6.2גרף כיול עבור קצב זרימה נפחי סילון שמן סויה

מתוך איור ,6.2הקשר הליניארי בין קצב הזרימה הנפחי של שמן סויה
ולחץ ההנעה מתקבל כמשוואה .6.1יש לציין שמשוואה 6.1היא
תקף רק בין לחצי נהיגה של 40 - 140 kPa.

6.1) משוואה)

מדידה של קוטר סילון שמן סויה שנתפס בתמונות צילום
הראה כי קוטר סילון הנוזל קרוב מספיק לקוטר פיית הפתח
0.034)מ"מ) ולכן הם נחשבים זהים. ככזה, מהירות שמן הסויה
ניתן לקבוע סילון באמצעות משוואה .5.1קביעת מהירות סילון פולי הסויה היא
נדרש על מנת לחשב מספרים חסרי ממדים המשמשים להגדרת תקנות הסילון
פרידה כפי שנדון בסעיף .6.2.2



איור :6.3גרף כיול למהירות סילון שמן סויה

איור 6.3מציג את מהירות סילון שמן סויה כפונקציה של לחץ ההנעה.
קשר ליניארי זה מוצג כמשוואה :6.2

6.2) משוואה)

Machine Translated by Google

6.2.2משטר התפרקות סילון שמן סויה

התקנות של פירוק סילון נוזלי הוגדרו בסעיף 3.2.1. חָשׁוּב מספרים חסרי מימד המאפשרים אפיון של משטר פירוק סילון שמן סויה ולאחר מכן הטיפות שנוצרו ניתנות על ידי משוואות 3.6 עד 3.9 כלומר: ריינולדס, מספרי וובר ואוהנסורגה.

מספר סילון פולי הסויה של ריינולדס (Rej) מחושב באמצעות משוואה 3.6. לַמרוֹת השונות של צפיפות שמן סויה עם הטמפרטורה נחשבת זניחה כאמור בסעיף 6.2.1, צמיגות שמן הסויה אינה. ניתן לכתוב את הצמיגות של שמן סויה כפונקציה של הטמפרטורה, וניתנת על ידי משוואה 4.18 [115]. לפי משוואה 4.18, הצמיגות של שמן סויה יורדת ב-50% ככל שהטמפרטורה מוגברת מ 80oC- ל-100oC הצמיגות של שמן סויה בטמפרטורות שונות מחושבות באמצעות משוואה 4.18 כדי לאפשר את החישוב של Rej ולאחר מכן hO-ıWeL, WeG (משוואות 3.6 ל-3.9) כפונקציות של טמפרטורה ולחץ נסיעה. כאמור, צפיפות שמן סויה היא נלקח כקבוע.

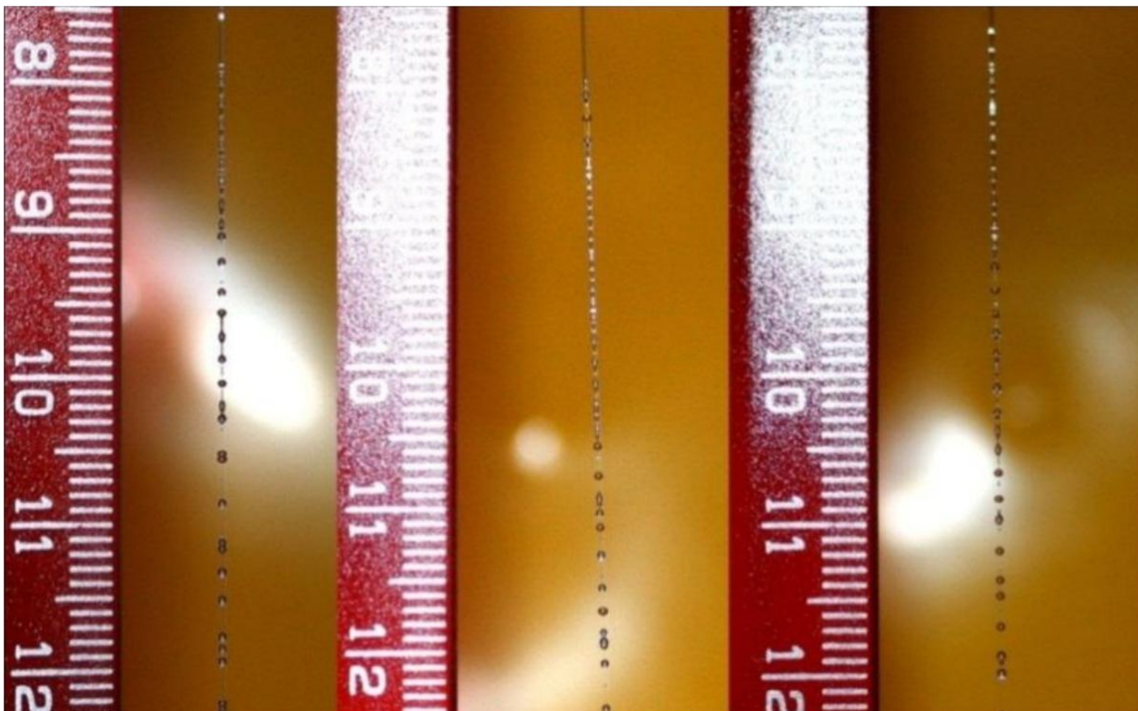
טבלה 6.1 היא סיכום של התכונות ההידרודינמיות של סילון שמן סויה במונחים של מספרים חסרי ממדים רלוונטיים.

טבלה 6.1: מספרים חסרי ממדים מחושבים של סילון שמן סויה.

				Pdrive (kPa) 55.2 [illegible]
				Rej = [illegible] 80מעלות צלזיוס WeL = [illegible] אה = 0.077 WeG = [illegible]
				Rej = [illegible] 90מעלות צלזיוס WeL = [illegible] אה = 0.051 WeG = [illegible]
				Rej = [illegible] 100oC WeL = [illegible] אה = 0.035 WeG = [illegible]

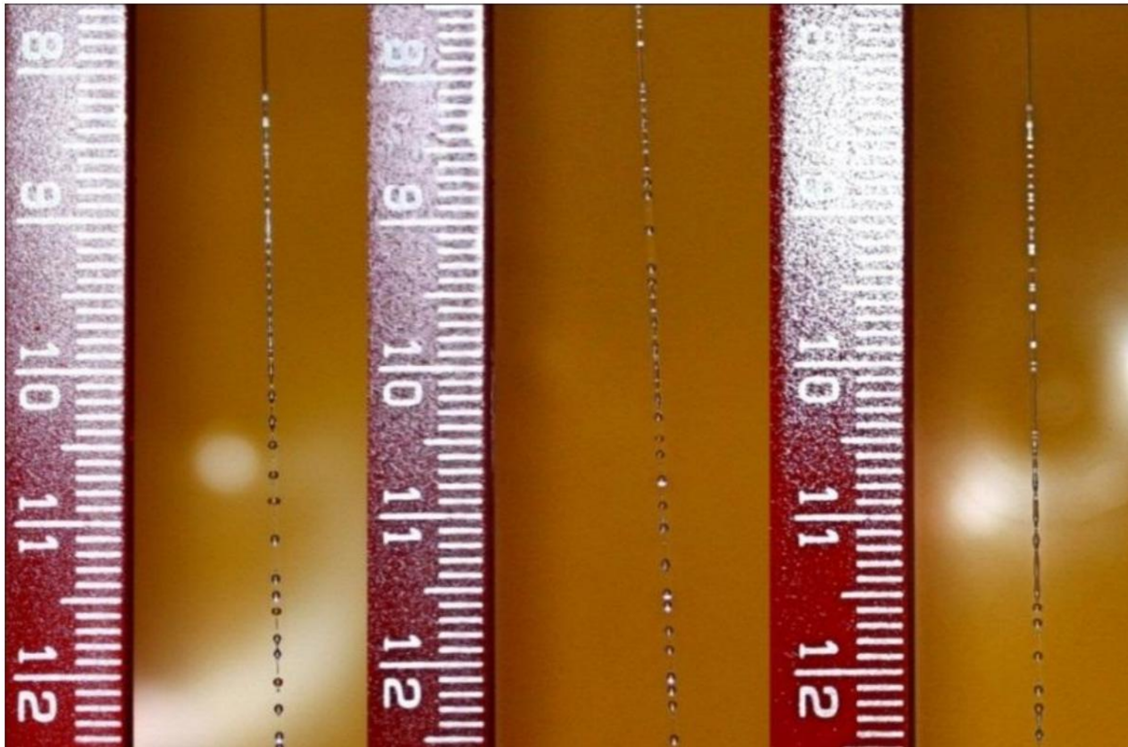
טבלה 6.1מראה שבטווח של לחצים וטמפרטורות נהיגה בשימוש, ה
לסילוני נוזלי שמן הסויה במחקר זה יש מספר ריינולדס מרבי (Rej)של 1068.5. זה כן
דיווח כי סילון נוזל נימי עובר שינויים גיאומטריים משמעותיים המצביעים על
תחילתם של תנאים סוערים בקירוב-Rej = 3500 [124].לכן, שמן סויה
סילונים המיוצרים בעבודה הנוכחית נמצאים במשטר הלמינרי. ככזה, המתאם נגזר
במשוואה 4.41עבור מקדם העברת המסה של הסרט הנוזל לטיפות מעורבות היטב (kL)הוא
מתאים לשימוש בעבודה זו.

במונחים של משטר פירוק סילון נוזלי, הקריטריונים שנקבעו במשוואות 3.10עד 3.13
מצביעים על כך שסילוני שמן הסויה בטבלה 6.1מתפרקים במשטר הראשון המושרה ברוח. זֶה
נתמך על ידי תרשים Ohnesorgeהמוצג באיור 3.3. איורים 6.4ו-5.6 הם חלק מהתמונות
תמונות בפועל של התפרקות סילון שמן סויה בטמפרטורות ולחצי נהיגה שונים
שהושגו בעבודה זו. תמונות אלו נלכדות בהתאם להליכים המפורטים ב
סעיף 5.4.4.



(א) 80מעלות צלזיוס (ב) 90מעלות צלזיוס 100oC (ג)

איור 6.4: סילון נימי שמן סויה מונע על ידי לחץ מד של 55.2 kPa



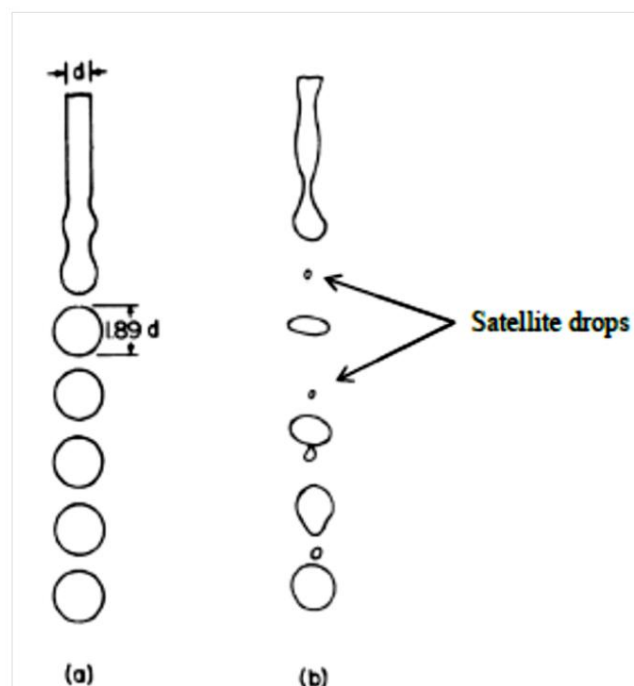
(א) 80מעלות צלזיוס (ב) 90מעלות צלזיוס 100oC (ג)

איור :6.5סילון נימי שמן סויה מונע על ידי לחץ מד של 82.7 kPa

איורים 5.6-ו6.4 מראים שהתפרקות סילון שמן סויה התחילה קוטרי סילון רבים במורד הזרם של פיית הפתח וגודל הטיפות שנוצרו נראה לפי הסדר של קוטר הסילון. במילים אחרות, איורים 5.6-ו6.4 מציגים גם הסכמה עם מאפיינים של סילון נוזלי המתפרק במשטר הראשון המושרה ברוח. לפיכך, הסילון ניתן להשתמש בתיאוריה של ריילי [58](סעיף 3.2.1) כדי לתאר את ההתנהגות של סילוני שמן הסויה שהופקו בתזה זו בצורה סבירה. ההבדל הפיזי בין סילוני שמן הסויה כפי שמוצגים באיורים 5.6-ו6.4 אינם ברורים. עם זאת, בפועל מדידות מראות שהטיפות המיוצרות קטנות יותר בטמפרטורות גבוהות יותר. מַמָשִׁי מדידות של קוטרי הטיפות נדונות בסעיף 6.2.3.

מצד שני, טיפות שמן סויה שנוצרות בעבודה זו אינן מפוזרות חד-פעמיות ונצפה היווצרות של כמה טיפות לוויין קטנות. זוהי סטייה מה- תופעות של פירוק סילון של ריילי [58]אשר חוזה היווצרות של גדלים רגילים. טיפות בקוטר של פי 1.89מפתח הפתח (איור 6.6ומשוואה .(3.3. עם זאת, עזיבה זו תואמת מחקרים קודמים שבהם עשו גם חוקרים ראה התפרקות סילון נוזלי בפועל כדי לסטות מהתחזיות של ריילי .[65, 125, 126] זאת בשל העובדה ששיעורי גדילה טבעיים של הפרעות לאורך סילון נוזלי ממשי הם

לא ליניארי בניגוד לניתוח ליניארי של ריילי [58].סילוני נוזל בפועל כפופים הפרעות אקראיות מהסביבה אשר מובילה לאחר מכן לדפוסי פרידה לא סדירים ו כתוצאה מכך עזוב את התחזיות של ריילי [65].



איור 6.6: איור של פירוק סילון נוזלי לפי (א) תחזיות ריילי ו-(ב) תצפיות בפועל [65]

היישום של פירוק סילון נוזלי ליצירת טיפות בגודל ננו נמצא ב תעשיית הדפוס והיווצרות של טיפות לווין ואי פיזור של טיפות היא בעיה [127].מחקר רב בוצע כדי להבין תופעות של היווצרות לוויינים ב מקווה למזער את התרחשותו [124, 126, 128, 129].עם זאת, בגדר זה תזה -שמטרתה מודל התנהגות של טיפות שנוצרו בתרסיס של בהזדי ופאריד [1] כור -המונו-פיזור של טיפות סויה הוא בעל חשיבות נמוכה. זה בגלל ש משטר האטומיזציה כמו בכור הריסוס של בהזדי ופאריד [1]מייצר טיפות עדינות וגם במגוון גדלים שונים (כלומר לא מונו-פיזור).

עבור ניתוח העברת מסה בתזה זו, אזור הממשק הכולל של גז-נוזל הוא של משמעותי יותר ממידת הפיזור המונו של הטיפות שנוצרו. סעיף 6.2.3 מפרט את מדידת טיפות שמן הסויה שנוצרו בתזה זו ואת הבחירה של גודל טיפה מייצג מתאים. לאחר מכן, זה מאפשר את חישוב הגז-אזור ממשק נוזלי המיוצר בכור הטיפות של עבודה זו.

6.2.3 מדידת גדלים של טיפות שמן סויה

התקריב של תמונות בפועל של טיפות שמן סויה משמש למדידה ישירה קוטר טיפות שמן הסויה. תמונות אלו שנלכדו בשמן סויה שונה טמפרטורות ולחצי נהיגה מוצגים בנספח B כאיורים B1 עד B12.

קוטר סאוטר הממוצע (משוואה 6.3) נבחר כטיפה המייצגת קוטר בגלל הרלוונטיות שלו ליישומי העברת מסה ותגובה רב-פאזית [65]. קוטר Sauter הממוצע מחושב באמצעות מדגם של עשרה קוטרי טיפות שנמדדו ישירות מכל אחד מהאיורים B1 עד B12 כפי שמוצג בנספח ב'.

d32 = קוטר סוטר ממוצע טיפה, ——— (משוואה 6.3)

טבלה 6.2 היא סיכום של d32 המחושב של טיפות שמן סויה המיוצרות על ידי התפרקות סילון בטמפרטורות ולחצי נהיגה שונים.

טבלה 6.2: קוטר סוטר ממוצע ($\times 10^6$ מ') של טיפות שמן סויה בטמפרטורות שונות ולחצי נהיגה

טמפרטורה (oC)			110.3 kPa	137.91.2kPa
80			439.3	422548.3
90			422.6	410435.6
100			408.3	408409.3

לפי טבלה 6.2, טמפרטורת שמן הסויה ולחץ ההנעה משפיעים על קוטר של טיפות שנוצרו, כאשר טמפרטורות גבוהות יותר מעדיפות היווצרות של טיפות קטנות יותר. הסיבה לכך היא שכאשר טמפרטורת שמן הסויה עולה, הדבר מקטין את מספר הסילון וובר (WeL, משוואה 3.7). ניתן להבחין באותה השפעה על WeL כאשר יש עלייה ב לחץ הנעת הסילון (כלומר מהירות הסילון). עלייה ב-WeL מצביעה על כך שהיחס של כוחות פנימיים למתח פני השטח הפועלים על הסילון הולכים וגדלים כפי שניתן לראות ב משוואה 3.7. במילים אחרות, כוחות מתח פני השטח מופחתים (ש"מחזיק" גוף נוזלי יחד) ביחס לכוחות הפנימיים הפועלים על סילון שמן הסויה עקב התגברותו כתוצאה מכך, המהירות מעדיפה פירוק לטיפות קטנות יותר.

בהתייחס לתמונות באיורים B1 עד B12, ראוי לטפל גם בשמן הסויה טיפות שנוצרו בעבודה זו ככדוריות. לפיכך שטח הממשק של גז-נוזל ליחידה לאחר מכן ניתן לחשב נפח של טיפה בודדת על סמך זה של כדור בודד (משוואה 6.4).

(משוואה 6.4)

טבלה 6.3 מציגה את שטח הממשק של גז-נוזל (א) ליחידת נפח של יחיד טיפות שנוצרו בתזה זו בטמפרטורות שונות של שמן סויה ולחצי תנועה שונים. אלה יחולו ישירות על המודל המתמטי הנגזר כמשוואה 4.14.

טבלה 6.3: שטח פנים גז-נוזל (m2 /m3) "a" של כור הטיפות בתנאים שונים

	55.2 kPa	82.7 kPa	110.3 kPa	137.9 kPa	טמפרטורה (oC)
	11583	13565	13639	14197	80
	13435	13777	14197	14627	90
	14659	14659	14695	14674	100

6.3 תגובות גז-נוזל טרנסיפיקציה

6.3.1 ההמרה של שמן סויה, XB

תגובות ההאסטריפיקציה של גז-נוזל מתבצעות כמתואר בסעיף 5.5. דגימות תגובה מנותחות באמצעות GC-FID (סעיף 5.6) והרכבו (מסה) שברים של מתיל אסטרים, טרי-, די- ומונוגליצרידים) נקבעים באמצעות הכיול עקומות של איורים A1 עד A4 בנספח א'. ההמרה של שמן סויה (XB) היא אז מחושב על ידי הפחתת שבריר המסה של מיני טריגליצרידים (או מינים "B") ב- דגימת תגובה מחלק המוני של טריגליצרידים בשמן סויה המגיב המקורי, המורכב מטריגליצרידים 100% מינים B). הריכוז הסופי של טריגליצרידים לאחר מכן ניתן לגזור (CB) ממשוואה 6.5 [44].

(משוואה 6.5) ———

טבלה 6.4 מציגה את ה-BX הנמדד וה-CB המחושב של טרנסיפיקציה של גז-נוזל ניסויים שבוצעו לפי התנאים של טבלה 5.1 התואמים את השימוש של 5.0 גרם לליטר נתרן מתאוקסיד לליטר מתנול (ניסויים מס' 1 עד מס' 20). טבלה 6.5 היא סיכום התוצאות של ניסויים מס' 21 עד מס' 40 התואם את השימוש ב-5.2 גרם/ליטר של זרז נתרן מתאוקסיד במתנול. לחץ הנהיגה (Pdrive) הוא הלחץ של אוויר דחוס המניע את סילון שמן הסויה כפי שהוסבר בסעיף 6.2.1.

ההמרה של הנפט המדווחת בטבלאות 6.4 ו-5.6 נמוכה מאוד בגלל ערכים אלו נמדדים על סמך זמני השמירה הקצרים מאוד של הטיפות בכור הטיפות. על פי מדידות, זמני החזקת הטיפות הם רק בין 0.0274 - 0.0567 שניות בכור באורך 0.455 מ'. לא ניתן להשיג בזמני שהייה גבוהים יותר בכך עבודה כי זה יוביל לאורך נרחב של הכור. הערכים של CB כפי שדווחו בטבלאות 6.4 ו-5.6 ישימים ישירות לשימוש במשוואה 4.14 למודל של הגז-תגובת טרנספורמציה נוזלית כפי שהוזכרה בסעיף 4.5, ועכשיו מורחבת לסעיף 6.3.2 להלן.

טבלה 6.4: סיכום של XB שנמדד ו- CB מחושב לתגובות גז-נוזל באמצעות מתנול ו-0.5 גרם/ליטר נתרן מתאוקסיד

T (oC)				[illegible]
80מעלות צלזיוס				1008.82 ± 51.090
				1016.56 ± 82.282
				1006.73 ± 10.891
				1016.08 ± 13.740
85מעלות צלזיוס				979.07 ± 53.696
				979.64 ± 82.448
				998.70 ± 10.280
				1006.98 ± 12.281
90מעלות צלזיוס				951.07 ± 52.897
				958.48 ± 82.603
				998.34 ± 10.249
				998.25 ± 13.745
95מעלות צלזיוס				924.63 ± 54.296
				934.78 ± 82.533
				951.21 ± 10.836
				979.48 ± 13.496
100oC				895.27 ± 56.444
				906.57 ± 82.698
				943.80 ± 10.325
				961.06 ± 13.727

טבלה 6.5: סיכום של XB שנמדד ו- CB מחושב לתגובות גז-נוזל באמצעות מתנול ו-5.2 גרם/ליטר נתרן מתאוקסיד

T (oC)				[illegible]
80מעלות צלזיוס				1019 [illegible]
				1020 [illegible]
				1020 [illegible]
				1023 [illegible]
85מעלות צלזיוס				999 [illegible]
				1007 [illegible]
				1018 [illegible]
				1020 [illegible]
90מעלות צלזיוס				986 [illegible]
				994 [illegible]
				992 [illegible]
				1007 [illegible]
95מעלות צלזיוס				971 [illegible]
				992 [illegible]
				994 [illegible]
				993 [illegible]
100oC				941 [illegible]
				961 [illegible]
				961 [illegible]
				975 [illegible]

6.3.2 מחקר קינטיקה של תגובת טרנספורציית גז-נוזל באמצעות מתנול

סעיף 4.3.1 הציג את המודל המתמטי שנגזר למודל הגז-נוזל תגובת טרנסיפיקציה (משוואה 4.14). משוואה 4.14 מורכבת ממסה עצמאית העברה ומערכת התגובה.

פרמטרים למערכת התגובה שמן סויה-מתנול מוגדרים בסעיף 4.3.2.

כעת, לאחר שהוגדרו פרמטרי מערכת התגובה והמרת פולי סויה שמן מדווח בטבלאות 6.4 ו-5.6, הלא ידוע היחיד במשוואה 4.14 הוא קצב התגובה קבוע (k1) וגורם שיפור (E). לפי משוואות 4.4 עד 4.6, אלה פרמטרים קשורים זה בזה ולכן לא ניתן לקבוע אותם באופן עצמאי. בתזה זו, ה פונקציית "חיפוש מטרה" ב-Microsoft Excel משמשת כדי למצוא את k1 ו-E אשר עמדו במשוואה 4.14 ומשוואות 4.4 עד 4.6. טבלה 6.6 מציגה את הערכים של MH ו-E שהתקבלו עבור הגז-תגובות טרנסיפיקציה נוזלי באמצעות מתנול (מתנוליזה) כפי שבוצעו בתזה זו.

טבלה 6.6: מודול הטה (MH) ומקדם ההשבחה (E) עבור גז-נוזל טרנסיפיקציה באמצעות מתנול

T (oC)				טעינת זרז 2.5 גרם/ליטר
				MH
80				[illegible]
85				[illegible]
90				[illegible]
95				[illegible]
100				[illegible]

מטבלה 6.6, מודול הטה (MH) עבור כל תנאי הניסוי נופל ב-טווח של 0.01 < MH < 0.05. כפי שנדון בסעיף 4.2, זה מצביע על כך שהשלב הנוזלי קצב התגובה איטי עד בינוני ביחס לקצב העברת המסה על פני הסרט הנוזל (משוואה 4.6). כאשר 0.02 < MH < 2.0, זה מתאים למקרים E, F או G. עבור גזים אלה-סכימות תגובה נוזלית, תגובת השלב הנוזלי איטית מספיק עבור המגיב הגזי 'A' להתפזר דרך טיפת השמן כולה בזמן שהוא מגיב, אבל הסרט הנוזל העברת מסה התנגדות עדיין קיימת [44]. לכן, גם העברת המסה וגם קינטיקה של התגובה

Machine Translated by Google

יש לשקול תרומות בו זמנית. כאשר $MH < 0.02$, זה מתאים ל מקרה H שבו תגובת שלב הנוזל איטית לאין שיעור והתנגדות להעברת מסה היא זניח [44].

טבלה 6.6 מראה גם כי מקדם ההשבחה מחושב להיות 1.0 והוא קבוע עבור כל המקרים הנחשבים בעבודה זו (משוואה 4.4). זה מצביע על כך שהנוזל תגובה כימית שלב אינה משפרת את קצב העברת המסה על פני הסרט הנוזל (משוואה 4.3) מכיוון שלפי ערכי MH, קצב העברת המסה על פני הסרט הוא גבוה מקצב התגובה בתוך הטיפות. בנוסף, לאחר הערכת כי גורם ההגברה שווה ל-0.1 וקבוע, תגובת ההאסטריפיקציה של גז-נוזל יכולה יתואר על ידי מקרה G של איור 4.3 ולא במקרים E או F כאשר $0.02 < MH < 2.0$. לפי ל- Levenspiel [44], למקרים E ו-F יש גורמי שיפור יעילים ($E > 1.0$) שאינם המקרה להאסטריפיקציה של גז-נוזל כפי שמוצג בטבלה 6.6. לפיכך, המודל של ניתן לצמצם את משוואה 4.14 עוד יותר ל-(עם $E = 1$ ו-$\beta = 1$):

(משוואה 6.5)

יש לציין כי בהנחה שהתנגדות העברת המסה בוטלה, בהזדי ופאריד [1] שוקלים למעשה מקרה H (איור 4.3) שבו השלב הנוזלי התגובה איטית לאין שיעור ביחס לקצב העברת המסה (כלומר אין העברת מסה).

שלמשוואה 4.10 תוצאותיך, טווח העברה המונית

משוואה 4.10 לובשת צורה של משוואה 6.6. במילים אחרות, קצב התגובה קבוע שדווח על ידי Behzadi [2] שווה ערך ל-k"1 של משוואה 4.8, אשר מתייחסת רק ל תרומות של קינטיקה כימית בלבד. במציאות, קירוב זה אינו רחוק מדי סימן כפי שהתגלה בבדיקה המפורטת של טבלה 6.6, במיוחד נקודות הנתונים עבור ה- טווח טמפרטורות נמוך בו $MH < 0.02$. זה יוצג מאוחר יותר בטבלה 6.8.

ניתן לחשב את קבוע קצב התגובה "לכאורה" על ידי שילוב משוואה 4.8 עם תנאי הגבול הבאים כדי לקבל משוואה 6.6.

תנאי גבול: $t = 0, CB = CB0,$

$t = t, CB = CB$

$CA = CAi =$ קבוע

(משוואה 6.6) — – לָכֵן:

שימו לב שמשוואה 6.5 לובשת צורה של משוואה 6.6 כאשר המסה מועברת

הוא זניח המשוואות 6.5 ו-6.6 משמשות שתיהן לחישוב
מונח התנגדות.

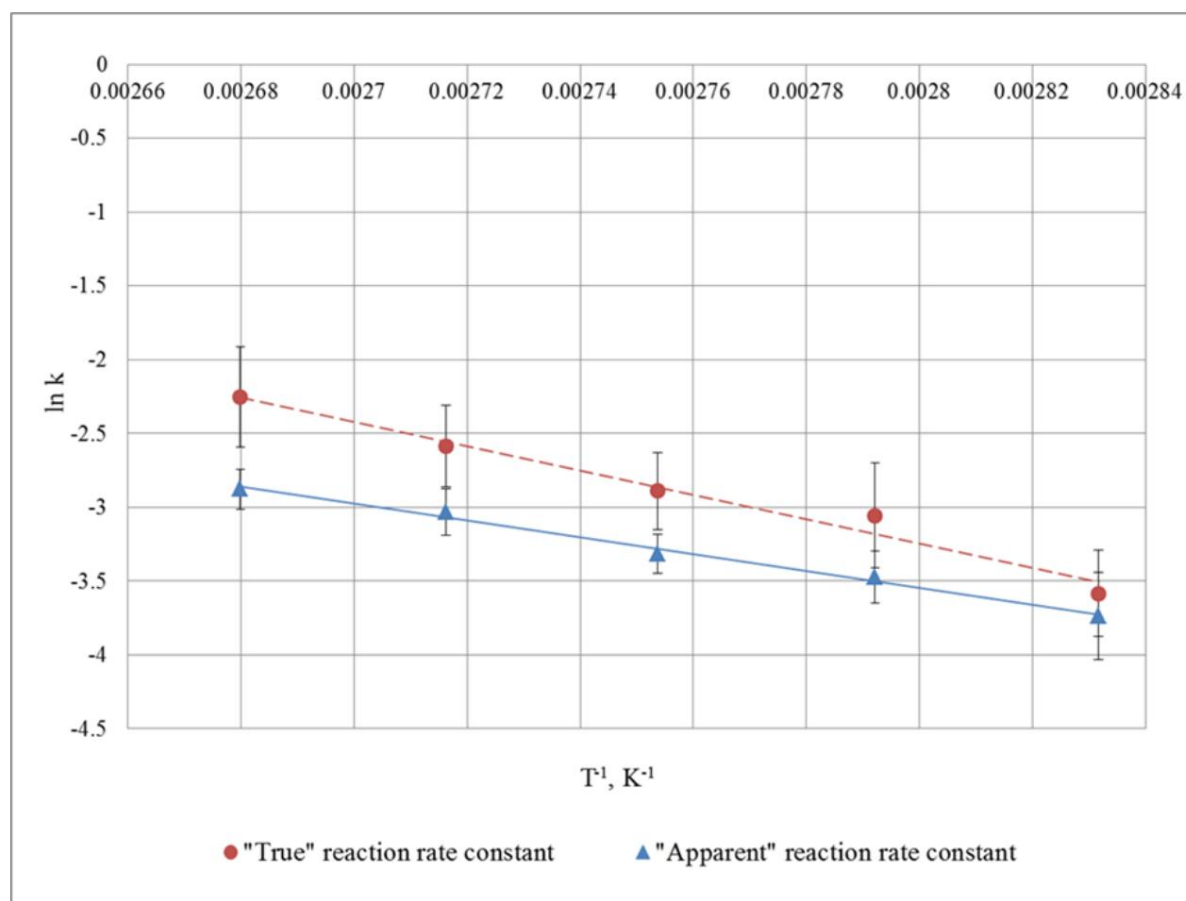
קבועי קצב תגובה "נכון" (k1) ו"לכאורה" (k"1) בתזה זו. התוצאות מוצגות בטבלה 6.7.

טבלה 6.7: קבועי קצב התגובה "האמיתיים" וה"נראה לעין" (k1 ו- k"1) של הגז-נוזל תגובות טרנסיפיקציה.

T (oC)	טעינת זרז נתרן 5.0 גרם/ליטר		טעינת זרז 2.5 גרם/ליטר	
		k1" (m3 /mol.s) / k1 (m3 /mol.s)	k1 (m3 /mol.s)	k1" (m3 /mol.s)
80	0.0289 ± 0.0009	0.0241 ± 0.0068	0.0221 ± 0.0007	0.0201 ± 0.0056
85	0.0401 ± 0.0006	0.0301 ± 0.0050	0.0276 ± 0.0005	0.0243 ± 0.0042
90	0.0550 ± 0.0008	0.0375 ± 0.0047	0.0344 ± 0.0010	0.0292 ± 0.0076
95			0.0725 / 0.0449 ± 0.0009 / 0.0012	0.0344 / 0.0369 ± 0.0071 / 0.0073
100	0.1011 ± 0.0024	0.0571 ± 0.0072	0.0523 ± 0.0012	0.0416 ± 0.0093

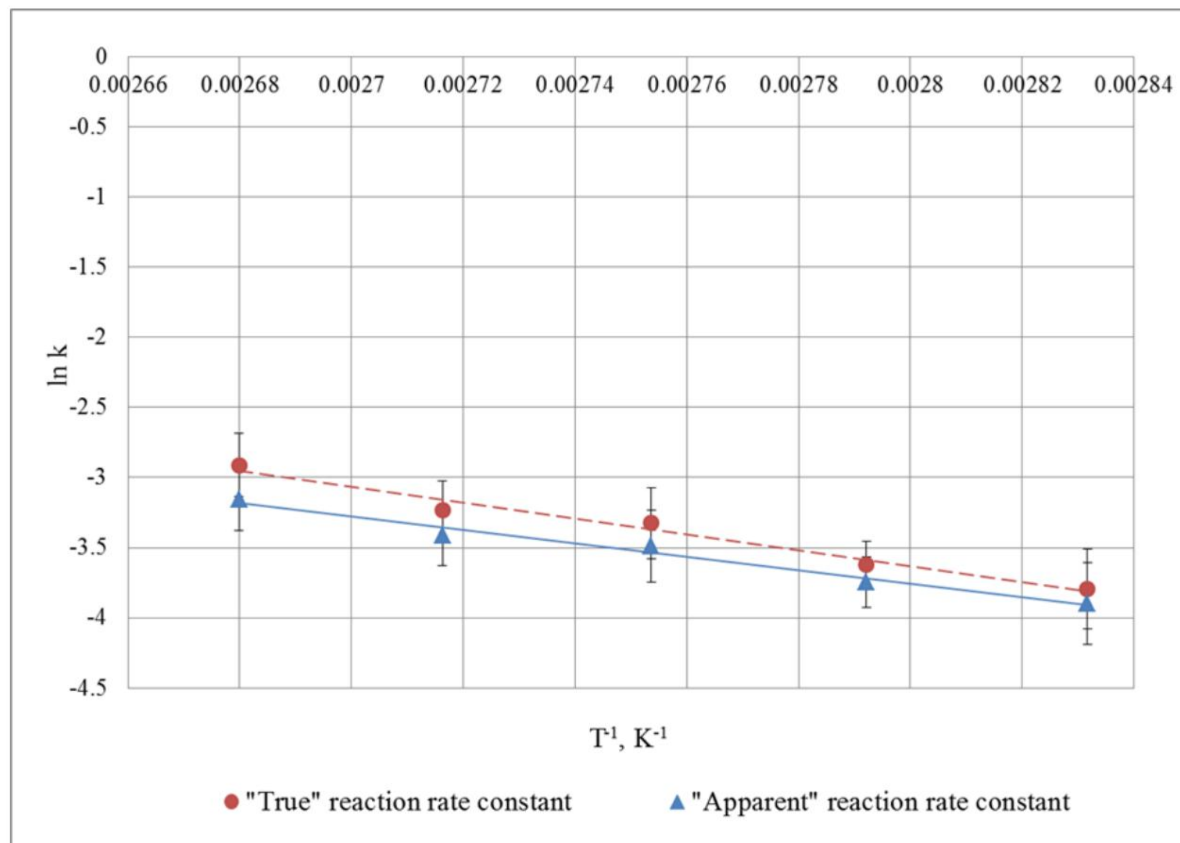
חוק ארניוס (משוואה 2.6) משמש ליצירת חלקות של לוגריתם טבעי של קבועי קצב התגובה המדווחים בטבלה 6.7 לעומת היפוך הטמפרטורה המוחלטת. משוואה 2.6 נכתבת כאן מטעמי נוחות. עלילות ליניאריות אלו יאפשרו את קביעת אנרגיית ההפעלה (Ea) וקבוע Arrhenius (k0) באמצעות גרפי שיטות. איורים 6.7 ו-8.6 מציגים את חלקות Arrhenius עבור טרנסיפיקציה של גז-נוזל תגובות שבוצעו בעבודה זו.

(משוואה 2.6) — – אוֹ —



איור :6.7חלקות Arrheniusלתגובות טרנסיפיקציה בין גז-נוזל בין שמן סויה

ומתנול תוך שימוש ב-0.5 גרם/ליטר נתרן מתאוקסיד כזרז.



איור 6.8: חלקות Arrhenius לתגובות טרנסיפיקציה בין גז-נוזל בין שמן סויה ומתנול תוך שימוש ב-5.2 גרם/ליטר נתרן מתאוקסיד כזרז.

על פי טבלה 6.7, ישנם הבדלים בולטים בין הערכים של ה קבועי קצב תגובה "אמיתיים" ו"נראים לעין. התצפיות העיקריות מהתוצאות מוצגים בטבלה 6.7, ובאיורים 6.7 ו-8.6 מפורטים ברשימה הבאה:

אֲנִי. קבועי קצב התגובה "האמיתיים" (k1) גדולים יותר מקצב התגובה "הנראה לעין". קבועים (k"1).

ii. גם k1 וגם k"1 המתקבלים באמצעות טעינת זרז של 2.5 גרם/ליטר נמוכים מאלה שהתקבלו באמצעות טעינת זרז של 5.0 גרם/ליטר.

iii. ההבדל בין k1 ל-k"1 המתקבל באמצעות טעינת זרז של 2.5 גרם/ליטר קטן יותר מאשר כאשר נעשה שימוש בהעמסת זרז של 5.0 גרם/ליטר.

הדיון הבא מסביר את העקרונות הבסיסיים מאחורי האמור לעיל תצפיות

השוואה מתמטית פשוטה בין משוואות 8.4-ו4.10 נותנת את משוואה 6.7
מה שמראה ש- 1kגדול בעצם מ- 1"k.זה תואם את התוצאות שהתקבלו ב
טבלה 6.7.

(משוואה 6.7)

מבחינה איכותית, 1"k < k1מציין שכאשר משולבת העברת מסה, ה-
קבוע קצב התגובה "לכאורה" הופך קטן יותר. זה מצביע על כך שלהעברת המונים יש an
השפעה שלילית על קצב התגובה הכולל. ההשפעה השלילית של העברת מסה על הנוזל-
קצב תגובה של טרנספורמציה נוזלית עקב אי-התערבות בין המתנול לשמן
שלבים נצפים על ידי חוקרים רבים בעבר .[25, 40]עם זאת, השפעה שלילית זו של מסה
ההעברה לא בודדה או הוכמתה.

בעומס זרז נמוך יותר של 2.5גרם/ליטר, יש כמויות קטנות יותר של מתאוקסיד
אניונים (אלקוקסיד) זמינים להתקפה נוקלאופילית של אטום הפחמן הקרבונילי של
מולקולת טריגליצרידים לייצור מולקולת מתיל אסטר (ביודיזל) כפי שמוצג באיור 2.5
.[14]לכן, טעינת זרז נמוכה יותר מובילה לתגובה איטית יותר. ככזה, תגובה קטנה יותר
מתקבל קבוע קצב. זה תואם את הממצאים המדווחים בטבלה 2לפיו א
טעינת זרז נמוכה יותר הובילה לקבועי קצב תגובה נמוכים יותר.

בנוסף, שיעורי תגובה איטיים יותר התקבלו עבור טעינת זרז של 2.5גרם/ליטר בהשוואה
טעינת זרז ל-0.5 גרם/ליטר מתאימה גם לערכי MHנמוכים יותר כפי שמוצג בטבלה 6.6(עם
החריג ב -80oC).זה מצביע על כך שתהליך הגז-נוזל מתקרב ל-
תיאור מקרה (MH <0.02) Hכלומר התנגדות העברת המסה הולכת ונעשית קטנה יותר.
לפי משוואה 6.7, זה אומר שהערכים של 1k-ו1"k יתאימו טוב יותר עם כל אחד מהם
אחר זה עולה בקנה אחד עם איורים 8.6-ו6.7 שבהם ההבדל בין 1k-ל1"k הוא
קטן יותר כאשר נעשה שימוש בהעמסת זרז של 2.5גרם/ליטר בהשוואה להעמסת זרז של 5.0גרם/ליטר
נעשה שימוש

ותגובה טבלה 6.8מציגה את התרומה של מונח העברה המונית
שיטת קינטיקה
של משוואה 6.5לקראת המתנוליזה הכוללת של גז-נוזל
תַהֲלִיך. התרומה של מונחים אלה מתבטאת בצורות חסרות הממדים שלה (אחוזים)
(משוואות 9.6-ו6.8).

$$MT\% = \frac{\quad}{-} \qquad \text{(משוואה 6.8)}$$

$$RXN\% = \frac{\quad \quad}{-} \qquad \text{(משוואה 6.9)}$$

טבלה 6.8:התרומות של מונחי קינטיקה של העברת מסה ותגובה (%)לכיוון

תהליך טרנספירציית גז-נוזל באמצעות מתנול.

					[illegible]
					[illegible]
80					[illegible]
85					[illegible]
90					[illegible]
95					[illegible]
100					[illegible]

כפי שצוין קודם לכן, תגובות ההאסטריפיקציה של גז-נוזל מתבצעות בכך

התזה היא של מקרה Gכאשר 0.02 MH < 2.0 בו הן העברת המסה והן התגובה

מונחי הקינטיקה של משוואה 6.5תורמים לתהליך. כאשר MH < 0.02, הגז-

ניתן לתאר טרנסיפיקציה נוזלית על ידי מקרה Hומונח העברת המסה של המשוואה

ניתן להניח ש-5.6 הוא זניח (ולכן לובש למעשה את הצורה של משוואה 6.6). טבלה 6.8

מציג את המידה שבה קינטיקה של העברת מסה ותגובה תורמת ל-

טרנספורציית גז-נוזל כוללת בתנאים שונים.

בהליכי עיצוב והגדלה, חשוב לקחת בחשבון את הנפרד

תרומות של RXN% -ו MT%לתהליך הכולל של גז-נוזל. בעבר, אלה

תרומות צורפו באופן שגוי כמונח קינטיקה כימית יחידה, כפי שמוצג ב

משוואה 4.8. שגיאות מוצגות אם מניחים שרק קינטיקה כימית תורמת

לקראת התהליך הכולל (כמו במשוואה 4.8) כי כפי שמוצג בטבלה 6.8,

התרומות שלהם בהתאמה של RXN% -ו MT%משתנות עם תנאי התגובה. בתוך ה

בהקשר של עבודה זו, מאמינים שהשינוי ב-MT% RXN%-ונובע מ- MHבגלל

E = 1.0וקבוע כפי שמוצג בטבלה 6.6. עם זאת, יש לציין כי עבור MH < 0.02

(לוח 6.6), התרומות של העברת מסה הן בסדר גודל של 10%או פחות (טבלה 6.8). ב

במילים אחרות, כאשר MH < 0.02, המתאים למקרה H, לוקח את הגז-נוזל הכולל

תהליך שייתרם כולו על ידי קינטיקה כימית בלבד (משוואה 6.6) בלבד

להציג שגיאות בסדר גודל של 10% או פחות. אבל עבור 0.02 < MH < 2.0 (טבלה 6.6), עושים זאת

יציג שגיאות גדולות (15 - 33%) כפי שמוצג בטבלה 6.8.

טבלה 6.8 מראה גם כי תגובות ההסתרה בין גז-נוזל שבוצעו בכך

העבודה תורמת לפחות 67.0% על ידי קינטיקה של תגובה. התרומה של העברה המונית

(MT%) קטן יחסית מהתרומה של קינטיקה תגובה (RXN%). באחר

מילים, מגבלת העברת המסה כפי שדווחה עבור טרנסיפיקציה של נוזל-נוזל

(סעיף 2.5.1) מתגבר על ידי שימוש בסידור גז-נוזל. עם זאת, התרומה של

העברה המונית עדיין קיימת כפי שמוצג בטבלה 6.8. יתר על כן, MT% עלה עם התגובה

טמפרטורה וטעינת זרז. ניתן לייחס עלייה זו גם על ידי העלייה של MH

כי E = 1.0 וקבוע כפי שמוצג בטבלה 6.6. להלן דיון בנושא

תַצְפִּית.

ככל שטמפרטורת התגובה עולה, קבוע קצב התגובה עולה

לאורך זמן, מפחית את מודד ההתנגדות לקינטיקה של התגובה

RXN% ומעלה MT% ביחס. ניתן להבחין באותה מגמה כאשר היא גבוהה יותר

נעשה שימוש בטעינת זרז מכיוון שקבוע קצב התגובה גם גדל עם הזרז

ריכוז כפי שנדון קודם לכן. זה מדגים את ההשפעה של טמפרטורת התגובה ו

טעינת זרז על תגובת ההאסטריפיקציה של גז-נוזל. למעשה, התרומה של

MT% עולה עם ירידה ב- MH.

יש לציין שוב כי התוצאות המדווחות בטבלאות 5.6-ו6.4 מתקבלות עבור

זמני החזקת הכור קצרים מאוד בגלל הגודל הקטן של עמודת הכור הטיפות (0.455 מ'

אורך) בשימוש בעבודה זו. לכן, הערכים המדווחים של XB קטנים מאוד למרות שה

קבועי קצב התגובה המתקבלים כאן גבוהים בהרבה מאלה המדווחים בספרות.

בהתייחס למשוואה 6.5, ניתן לשפר משמעותית את ההמרה של שמן (XB) ללא

הארכת זמן שימור התגובה על ידי הגדלת כמות המגיב הגזי המומס

בטיפות השמן (CAi). ניתן להשיג זאת באמצעות שימוש בלחצים גבוהים יותר. אולָם,

עבור המערכת של שמן מתנול-סויה בעבודה זו, CAi נקבע מראש על ידי המחיצה

מוכשה

של מתנול בין אוויר לשמן נוזלי בלחץ הסביבה. זה בגלל

מערכת כור הטיפות כפי שמוצג באיור 5.1 אינה מיועדת לפעול בלחצים

גבוה מהסביבה מקדם החלוקה האוויר-שמן של אדי מתנול היה משוער ל להיות 0.15 כפי שנדון בסעיף 4.3.2. לחלופין, מסיסות המגיב הגזי יכולה להיות גדל על ידי שימוש באדי אלכוהול מסיסים יותר כפי שנדון בהמשך.

סעיף 6.3.3 מציג את התוצאות מתגובות transesterification-הגז-נוזל מתבצע באמצעות 1-פרופנול במקום מתנול כמגיב הגזי. השימוש ב-1-פרופנול במקום מתנול הוא ניסיון לבחון את ההשערה ש-XB ישתפר אם המסיסות של המגיב הגזי גדלה, מה שמוביל לאחר מכן לערכים גבוהים יותר של CAi. המסיסות של אלכוהול בממס שמן (לא קוטבי) עולה ככל שהקוטביות של אלכוהול יורד עם עלייה באורך שרשרת הפחמן. לפיכך, מתנול, אתנול ו-1-לפרופנול יש מסיסות עולה בשמן סויה, כאשר 1-פרופנול הוא המסיס ביותר מבין שְׁלוֹשָׁה. האלכוהול 1-פרופנול נבחר בעבודה זו מכיוון שהטרנסיפיקציה שלו עם א מקור טריגליצרידים (שמן) לייצור פרופיל אסטרים מעולם לא נחקר בפירוט קודם לכן. יתר על כן, למוצר פרופיל אסטר יש תכונות זרימה קרה טובות יותר מאשר מתיל אסטר בתור א ביודיזל [130].

6.3.3 ניסויי טרנסיפיקציה של גז-נוזל באמצעות 1-פרופנול

תגובת גז-נוזל טרנסיפיקציה באמצעות 1-פרופנול מתבצעת על פי שיטות המפורטות בסעיף 5.5. הזרז הבסיסי המשמש הוא 5.0 גרם נתרן פרופוקסיד לליטר 1-פרופנול. לחץ ההנעה של שמן סויה נשמר קבוע על 55.19 kPa בגלל ה להשפעה של הטווח המצומצם של לחצי הנהיגה המשמשים בעבודה זו השפעה מינימלית על המרה של נפט כפי שמוצג בטבלאות 5.6 ו-6.4 עבור טרנסיפיקציה של גז-נוזל תגובות באמצעות מתנול. טמפרטורות התגובה המשמשות להאסטריפיקציה של גז-נוזל תגובות המשתמשות ב-1-propanol גבוהות יותר ב 100oC, 110oC ו-Co021 מכיוון שנקודת הרתיחה של 1-propanol היא ב-97oC. ערכי XB ו-CB המחושבים מוצגים בטבלה 6.9.

טבלה 6.9: סיכום של XB שנמדד ו-CB מחושב לתגובות גז-נוזל באמצעות 1-העמסת פרופנול ו-0.5 גרם/ליטר זרז

			(kPa). הגיה (	ניקוז/לוטר) XB (%)
		#41	61.00 ± 3.61	422.12 ± 39502
		#42	72.67 ± 1.53	295.84 ± 16559
		#43	89.33 ± 3.06	115.45 ± 35027

טבלה 6.9 מראה שההמרה של שמן סויה השתפרה מאוד ל-16 - 90% כאשר משתמשים במגיב גז מסיס יותר כמו -1פרופנול. ריכוז שיווי המשקל של אלכוהול על פני השטח של טיפות שמן סויה (CAi) ניתן להעריך באמצעות הנרי חוק. למרבה הצער, קבוע חוק הנרי (HA) עבור אדי אלכוהול בשמן נוזלי אינו זמין בקלות כפי שהוזכר בסעיף 4.3.2. מקדמי החלוקה (משוואה 6.10) של אלכוהולים שונים בין אוויר לשמן זית כפי שנמדדו על ידי Kaneko et. אל. [131] הם הקרובים ביותר מידע עזר שניתן למצוא. עם זאת, המדידות שלהם מבוצעות ב -37oC רַק.

עם זאת, Kaneko et. אל. [131] דיווח כי מקדם החלוקה של מתנול בין שמן זית לאוויר גדול פי 3 עד 4 בערך מ-1-פרופנול. זֶה מדגים את המסיסות הגבוהה יותר של -1פרופנול בשמן זית מאשר מתנול. סעיף 4.3.2 דנו שמקדם החלוקה של מתנול בין אוויר לשמן סויה ב-Co001 הוא נחשב 0.15. לפיכך מקדם החלוקה של -1פרופנול בין שמן סויה לאוויר הוא נחשב פי 3.5 קטן מ-51.0 בעבודה זו.

(משוואה 6.10) מקדם החלוקה =

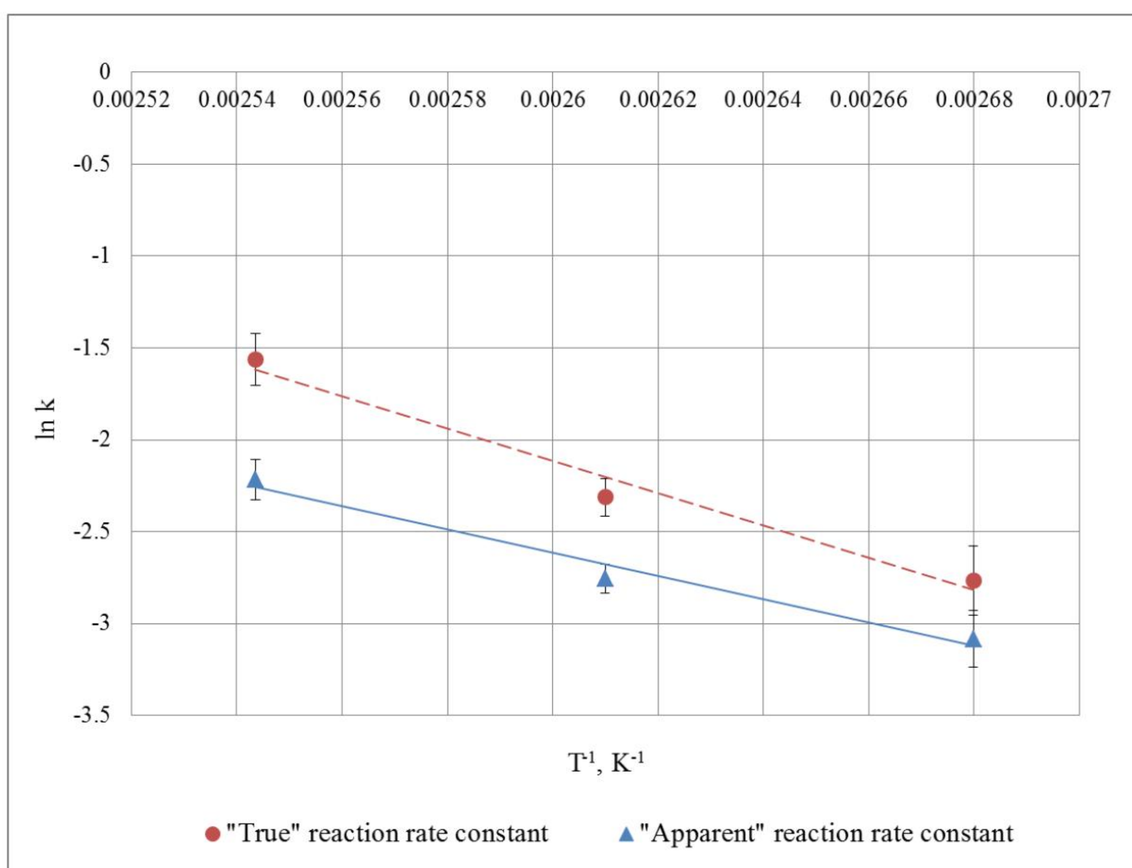
טבלה 6.10 מציגה את הערכת ה-E ו- MH עבור טרנסיפיקציה של גז-נוזל תגובות באמצעות 1-propanol באותו אופן כפי שתואר עבור טרנספורמציה גז-נוזל תגובה באמצעות מתנול בסעיף 6.3.2 (כלומר באמצעות משוואה 4.14 ו"חיפוש יעד" ב Microsoft Excel).

טבלה 6.10: מודול הטה (MH) ומקדם ההשבחה (E) עבור גז-נוזל טרנספורמציה באמצעות -1פרופנול

T (oC)	5.0 גרם נתרן פרופוקסיד לליטר -1פרופנול	
		MH E
100		0.0493
110		0.0806
120		0.1549

לפי טבלה 6.10, ערכי מודול הטה נופלים בטווח: 0.02 < MH <
2.0, ומקדם ההשבחה, E = 1.0 וקבוע. לכן, זה מתאים ל
מקרה ביניים G באיור 4.3. לכן, תגובת האסטריפיקציה בתוך השמן
הטיפות איטיות מספיק כדי שהמגיב הגזי יתפזר לתוך גוף הטיפה, אבל בכל זאת
עמידות הסרט הנוזל עדיין קיימת [44]. זה זהה להאסטריפיקציה של גז-נוזל
תגובה באמצעות מתנול כפי שנדון בסעיף 6.3.2. לפיכך, גם העברה המונית וגם תגובה
הקינטיקה חשובה לתהליך ומשוואה 6.5 חלה על הגז-נוזל
תגובת טרנסיפיקציה באמצעות 1-פרופנול.

איור 6.9 מציג את מזימות Arrhenius עבור תגובת האסטריפיקציה של גז-נוזל
באמצעות 1-פרופנול והעמסת זרז של 5.0 גרם/ליטר. טבלה 6.11 היא סיכום של 1”k-ık1
מתקבל עבור טרנסיפיקציה גז-נוזל באמצעות 1-propanol.



איור 6.9: חלקות Arrhenius לתגובות טרנסיפיקציה של גז-נוזל באמצעות 1-propanol ו
5.0 גרם/ליטר נתרן פרופוקסיד זרז.

Machine Translated by Google

טבלה 6.11: קבועי קצב תגובה עבור תגובות טרנסיפיקציה של גז-נוזל באמצעות 1-
העמסת פרופנול ו-0.5 גרם/ליטר זרז

T (oC)	קבוע קצב תגובה (m3 /mol.s); טעינת זרז של 5.0 גרם/ליטר	
	k1	k"1
100	0.0547 ± 0.0020	
110	0.0687 ± 0.0050	
120	0.1980 ± 0.0223	

איור 6.9 דומה לתרשים 6.7 ו-6.8. טבלה 6.10 מראה כי ערכי k1 הם
גם גדול בעקביות מערכי k"1, מה שמצביע על כך שהתנגדות העברת מסה עדיין
תורם לתהליך הכולל (משוואה 6.7). השוואה בין קצב התגובה
יידונו קבועים שהתקבלו בטבלה 6.11 (עבור 1-פרופנול) ו-7.6 (עבור מתנול).
מְאוּחָר יוֹתֵר.

טבלה 6.12 מציגה את התרומה של מונחי העברת המסה והקינטיקה של התגובה
לקראת תגובת ההאסטריפיקציה של גז-נוזל באמצעות 1-propanol. תרומות אלו הן
באים לידי ביטוי בצורות חסרות הממד שהוגדרו קודם לכן במשוואות 6.8 ו-6.9.
לפי טבלה 6.12, תגובת ההאסטריפיקציה בין גז-נוזל באמצעות 1-פרופנול היא
תורם הן על ידי קינטיקה של תגובה והן על ידי העברת מסה, עם מונח העברת המסה
תורם 27.3% - 47.9. עם זאת, בהשוואה לטבלה 6.8 עבור זרז של 5.0 גרם/ליטר
טעינה, MT% עבור פרופנוליזה גבוה יותר מאשר מתנוליזה. הסיבה לכך היא שה- MH נמצא עבור
פרופנוליזה (טבלה 6.10) גבוהה יותר מהמתנוליזה (טבלה 6.6).

טבלה 6.12: התרומות של מונחי קינטיקה של העברת מסה ותגובה (%) כלפי
תהליך ההסתרה הכולל של גז-נוזל באמצעות 1-propanol

T (oC)	5.0 גרם נתרן פרופוקסיד לליטר 1-פרופנול	
	MT%	RXN%
100	27.3%	
110	65.8%	
120	47.9%	

בהסתכלות על ההמרות הגבוהות של שמן סויה (XB) כפי שדווח בטבלה 6.9, זה
ברור שתגובת ההאסטריפיקציה של גז-נוזל באמצעות -1פרופנול מהירה יותר
השוואה למתינול משמש כמגיב הגזי. עם זאת, השוואה הוגנת
בין השימוש של שני אלכוהול שונים אלה עבור טרנסיפיקציה יכול להיעשות רק על ידי
השוואה בין קבועי קצב התגובה ה"אמיתיים" כפי שיפורט להלן.

אנרגיית ההפעלה (Ea) וקבוע Arrhenius (Ar) המתקבלים מאיורים 6.7 ו
6.9 משמשים כדי להשיג קבועי קצב תגובה "אמיתיים" להשוואת הקינטיקה של
תגובת טרנסיפיקציה באמצעות מתנול ו-1-פרופנול. משוואות 6.11 ו-21.6 הן
ביטוי Arrhenius המייצג את קינטיקה התגובה של טרנסיפיקציה גז-נוזל
שימוש ב-0.5 גרם/ליטר של טעינת זרז עם מתנול ו-1-פרופנול כאלכוהול בהתאמה.
דיון מפורט יותר על כך מובא בהמשך סעיף 6.3.4.

(משוואה 6.11) ____ עבור מתנול:

(משוואה 6.12) ____ עבור -1פרופנול:

באמצעות משוואות 6.11 ו-21.6, קבועי קצב התגובה "האמיתיים" של
ניתן לחשב תגובת טרנסיפיקציה באמצעות מתנול ו-1-פרופנול עבור אותו הדבר
טווחי טמפרטורות כפי שמוצג בטבלה 6.13.

טבלה 6.13: קבועי קצב תגובה "אמיתיים" עבור מתנוליזה ופרופנוליזה

	k1 (m3 /mol.s)		T (oC) -1פרופנול
	מתנול		
80	0.0289		0.0157
90	0.0550		0.0312
100	0.1011		0.0597
110	0.1800		0.1104
120	0.3111		0.1980
130	0.5234		0.3448

טבלה 6.13 מראה כי קבועי קצב התגובה "האמיתיים" עבור ההאסטריפיקציה של
שמן סויה המשתמש ב-1- propanol קטן מזה של מתנול בטווח הטמפרטורות
מוצג. זה מצביע על כך שהטרנסיפיקציה של טריגליצרידים על ידי מתנול היא מהירה יותר

מאשר 1-פרופנול אם ריכוז המגיבים הנמצאים באזור התגובה בשני המקרים הוא שווה במקרה של תגובת טרנסיפיקציה של גז-נוזל, אזור התגובה נמצא על פני השטח של טיפת השמן (סרט נוזלי) שבו האלכוהול והזרז מתמוססים לפי מקדם החלוקה (משוואה 6.10).

התוצאות שהתקבלו בטבלה 6.13 מוצדקות בעבודה שמתנול הוא יותר קוטבי מאשר 1-פרופנול. ככזה, מתנול מגיב יותר כאשר לוקחים חלק ב תגובת טרנסיפיקציה הכוללת התקפות נוקלאופיליות של אטומי קרבוניל (איור 2.5). עם זאת, מכיוון שכמות המתנול הקיימת באזור התגובה נמוכה (נמוכה מסיסות), גם קצב התגובה האפקטיבי שלו הופך נמוך מדי. מצד שני, למרות שה קבוע קצב התגובה "אמיתי" עבור תגובת ההאסטריפיקציה באמצעות 1-פרופנול קטן יותר בשל הקוטביות המופחתת שלו, כמות ה-1-פרופנול (והזרז) הקיימת בתגובה האזור גבוה בגלל מסיסותו הטובה יותר בשמן. זה הביא לקצב התגובה הגבוה שלו ב השוואה למתנוליזה, כפי שמוצג על ידי המרות שמן גבוהות יותר כפי שדווח בטבלה 6.9 אינץ' השוואה לטבלה 6.4.

סעיף 6.3.4 להלן דן כיצד יכולה להיות ההשפעה של העברה המונית על אנרגיית ההפעלה של תגובת ההאסטריפיקציה של גז-נוזל.

6.3.4 אנרגיית הפעלה, Ea

אנרגיית ההפעלה מוגדרת ככמות האנרגיה הדרושה להפעלת א תגובה מסוימת. זה יכול לשמש גם כדי "טביעת אצבע" נתיב תגובה מסוים או מַנגָנוֹן. לדוגמה, ה- Ea של תגובה מסוימת מצטמצם כאשר יש זרז מתאים הוסיף כי הזרז מאפשר לתגובה להתקדם במסלול חלופי או מנגנון עם Ea תחתון. [44]. עם זאת, יש לציין כי הגודל של Ea כן לא מציין אם תגובה תתקדם בקצב מהיר או איטי.

על פי חוק Arrhenius (משוואה 2.6), ניתן לקבוע את ערכו של Ea מהשיפוע של חלקת Arrhenius הליניארית של ln k1 לעומת (K-1) בשל הגרפיקה שיטה לקביעת Ea מערכים שנמדדו בניסוי של קבועי קצב תגובה, ערך Ea-ה המתקבל כפוף לשגיאות, במיוחד כאשר נקבע באמצעות ה"מראית עין" קבוע קצב התגובה (k"1) במקום קבוע התגובה "האמיתי" (k1). השימוש בערכי k" 1

במקום ערכי k1עשויים להיות הסיבה למגוון הרחב של ערכי Eaהמדווחים עבור הנוזל- תגובת טרנספורמציה נוזלית בספרות הקיימת כפי שמוצג בטבלה .2.1זה בגלל ייתכנו וריאציות של תנאי ערבוב (הגבלת העברת מסה) בתוך הכורים בשימוש על ידי חוקרים שונים. זה נדון בעבר בסעיף .2.5.2

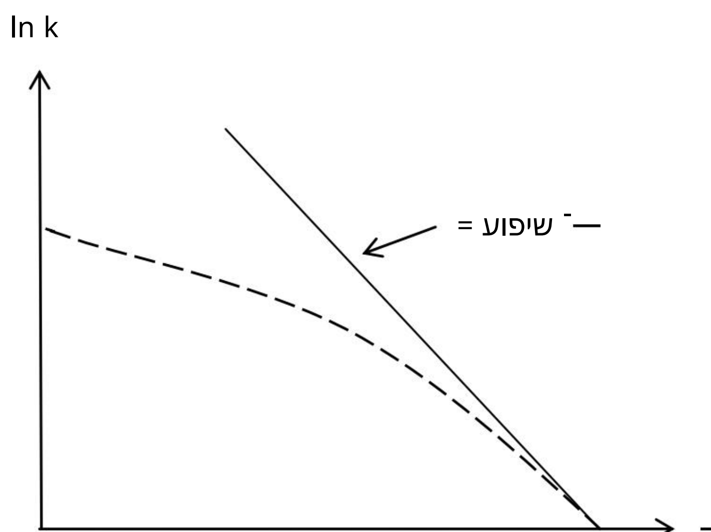
בהתייחס לחלקות Arrheniusשל איורים 6.7, 6.8 ו-9.6, ההפעלה שהתקבלה אנרגיות וקבועי Arrheniusשל תגובת ההאסטריפיקציה של גז-נוזל מסוכמים בטבלה .6.14

טבלה :6.14אנרגיית הפעלה (Ea)וקבוע (Ar) Arrheniusעבור הגז-נוזל תגובת טרנסיפיקציה

ערכים "לכאורה". ערכים "אמיתיים"				זָרָז טְעִינָה	גזי מגיב
Ar	Ea (kJ/mol)	Ar	Ea (kJ/mol)		
2.43 × 105	47.4	4.00 x 108	68.6	5.0גרם/ליטר	מתנול
1.63 × 104	40.0	2.19 × 105	47.3	2.5גרם/ליטר	מתנול
1.08 × 106	52.8	1.03 × 109	73.1	5.0גרם/ליטר	-1פרופנול

על פי טבלה ,6.14אנרגיות ההפעלה "האמיתיות" (Ea)גבוהות באופן עקבי מאשר אנרגיות ההפעלה "לכאורה". זה מצביע על כך כאשר העברת המסה לרעה אפקטים משולבים, תוצאות Eaנמוכה יותר . נורדיני וג'ו [40]דיווחו גם הם על קלות ירידה באנרגיית ההפעלה כאשר מגבלת העברת המסה בתוך הכור שלהם היא מוגברת על ידי הפחתת מהירות הערבול (מספר ריינולדס) בתוך כור הטנק המעורבל (טבלה .(2.1

בדוגמה אחרת, במהלך תגובות קטליטיות נוזל-מוצק, סמית [132]קובע כי התנגדויות דיפוזיה חיצוניות משפיעות על המדידות הניסיוניות של אנרגיית ההפעלה באופן משמעותי. הוכח שהתנגדויות דיפוזיה גבוהות יותר בממשק נוזל מוצק מובילות ל אנרגיות הפעלה שנמדדו קטנות יותר כפי שמוצג באיור [132] .6.9השיפוע של המוצק קו מייצג את אנרגיית ההפעלה "האמיתית", בעוד השיפוע של הקו המקווקו הוא אנרגיית הפעלה "לכאורה" נמדדת בניסוי כאשר התנגדות דיפוזיה חיצונית הם משמעותיים.



איור 6.10: השפעת התנגדות הדיפוזיה החיצונית על אנרגיית ההפעלה הנמדדת [132].

יש לציין כי איור 6.10 ממחיש את השפעת ההתנגדות החיצונית על אנרגיית הפעלה על פני מגוון רחב של טמפרטורות תגובה. עבור היקף עבודת הגמר, ה טווח טמפרטורות התגובה שנחקר קטן בהרבה, כלומר 80 - 130oC ולכן עלילות Arrhenius של איורים 6.7 - 6.9 (הן עלילות אמיתיות והן לכאורה) מופיעות כקווים ישרים. זֶה צפוי כי אם טווח טמפרטורות התגובה שנחקר יורחב; לכאורה העלילה הקבועה של קצב התגובה תהיה לא ליניארית כמו הקו המקווקו באיור 6.10.

לסיכום, השיטה הגרפית המשמשת לקביעת אנרגיית ההפעלה (Ea) של a התגובה כפופה לטעויות. זה במיוחד כך כאשר קצב התגובה "לכאורה" קבוע עם שילוב אפקטים של העברת המונים משמש להשגת ערכים של Ea. כאשר תגובה היא מושפע מהעברת מסה, ערך Ea הופך נמוך יותר אם נקבע באמצעות ה"לכאורה" קצב תגובה קבוע במקום קצב התגובה "האמיתי". זה מודגם בטבלה 6.12 ואיור 6.10. במילים אחרות, יש להשתמש במודל הנוכחי של משוואה 4.14 לקבוע את קבועי קצב התגובה "האמיתיים". זה בתורו ייתן ערך Ea מדויק יותר לתגובה המושפעת מהעברת מסה, למשל תגובת ההאסטריפיקציה.

בסעיף 2.5.2 וכפי שהודגם בטבלה 2.1, מגבלות העברת המונים במהלך ה תגובת טרנסיפיקציה נוזל-נוזל מתפרסמת כאחת הסיבות מאחורי ערכים נמוכים בעקביות של Ea בהשוואה לאלו שדווחו עבור המתנול העל-קריטי

תהליך שבו מגבלות העברת המונים הן מינימליות. בעוד ההעברה המונית המינימלית
התנגדות במהלך תהליך המתנול העל-קריטי הייתה יכולה לתרום ל- Eaגבוה יותר
ערכים, עלייה כה משמעותית ב- Eaעבור התהליך העל-קריטי כמו בטבלה 2.1 יכולה גם כן
נובע ממנגנון התגובה השונה לחלוטין שלו (סעיף 2.3.4) מהקטליטי הבסיסי
מנגנון (סעיף 2.3.1) בתהליך נוזל-נוזל.

מטבלה ,6.14 ערכי Ea"האמיתיים" (למעט טעינת זרז של 2.5 גרם/ליטר באמצעות
מתנול) גבוהים מאלה שדווחו עבור תהליך נוזל-נוזל בטבלה 2.1. זֶה
זה מצביע על מגבלת העברת המסה במהלך תגובת ההאסטריפיקציה של נוזל-נוזל
מצטמצם כאשר נעשה שימוש בסידור גז-נוזל. שימוש בחוק ארניוס (משוואה 2.6)
קבועי קצב התגובה המתקבלים עבור טרנסיפיקציה של גז-נוזל באמצעות הפרמטרים
של טבלה 6.14 הוא גם גבוה בהרבה מאלה שדווחו עבור טרנסיפיקציה של נוזל-נוזל
דווח בספרות בכל הטמפרטורות (טבלה 2.1). עם זאת, גם "נכון" וגם
ערכים "לכאורה" של Eaהמתקבלים עבור טעינת זרז של 2.5 גרם/ליטר נמוכים מאלה שהתקבלו
להעמסת זרז של 5.0 גרם/ליטר.

לסיכום, השיטה הגרפית המשמשת לקביעת אנרגיית ההפעלה (Ea) של a
התגובה כפופה לטעויות. זה במיוחד כך כאשר קצב התגובה "לכאורה" קבוע
עם שילוב אפקטים של העברת המונים משמש להשגת ערכים של .Eaכאשר תגובה היא
מושפע מהעברת מסה, ערך Eaהופך נמוך יותר אם נקבע באמצעות ה"לכאורה"
קצב תגובה קבוע במקום קצב התגובה "האמיתי". זה מודגם בטבלה .6.14
במילים אחרות, יש להשתמש במודל הנוכחי של משוואה 6.5 כדי לקבוע תגובה "אמיתית".
קבועי קצב. זה בתורו ייתן ערך Eaמדויק יותר לתגובה המושפעת
על ידי העברה המונית, למשל תגובת ההאסטריפיקציה.

6.4הדמיית דגם

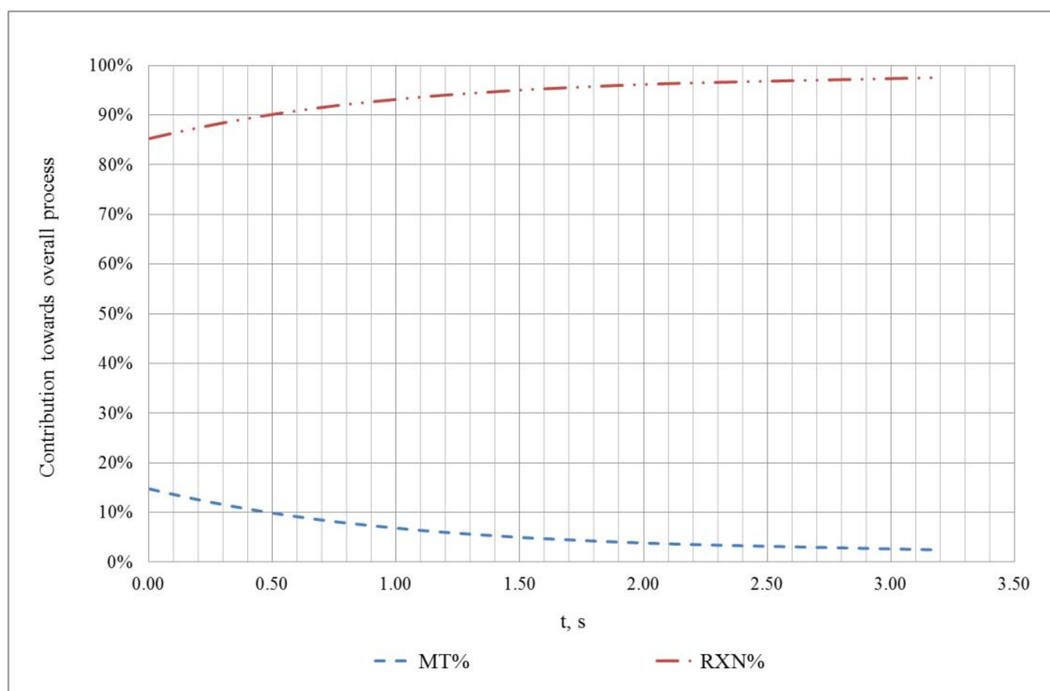
סעיף 6.3 דן בשימוש במודל הנוכחי (משוואה 4.14 ואילך
משוואה 6.5) כדי לקבוע פרמטרים קינטיים חשובים של תגובה כמו קצב התגובה
אנרגיית הפעלה קבועה של תגובת ההאסטריפיקציה של גז-נוזל. ההווה
המודל מסוגל גם לבודד את התרומה של העברת מסה וקינטיקה של תגובה ל-
גז-נוזל הכולל בתנאי הניסוי. סעיפים 6.4.1, 6.4.2 ו-3.4.6 הם ה
סימולציה של תגובת ההסתרה בין גז-נוזל באמצעות המודל הנוכחי של המשוואה

4.14כדי להדגים את השפעת הטמפרטורה, גודל טיפות השמן והעמסת זרז על
תהליך טרנספורציית גז-נוזל הכולל באמצעות מתנול כמגיב הגזי. סָעִיף
6.4.3מציג את ההשפעה של שימוש ב-1- ,propanolשהוא מסיס יותר מהמתנול בפולי סויה
שמן, כמגיב הגזי בהשוואה למתנול.

6.4.1השפעת הטמפרטורה

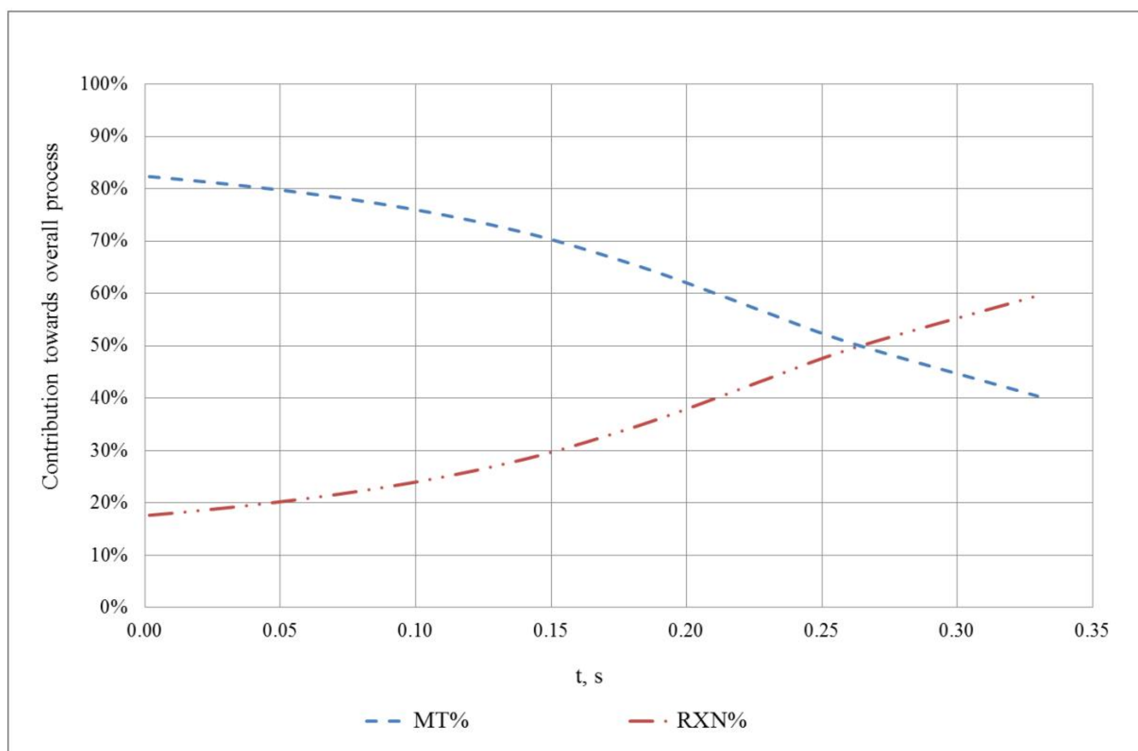
השפעת טמפרטורת התגובה על תהליך ההאסטריפיקציה של גז-נוזל באמצעות
מתנול כמגיב הגזי מתבצע על ידי סימולציה באמצעות המודל הקינטי הנוכחי
של משוואה .6.5קוטר טיפת שמן סויה נשמר קבוע ב-004 מיקרומטר. סימולציה היא
מתבצע באמצעות ערכי קבוע קצב התגובה "האמיתיים" (k1)המחושבים באמצעות משוואה .6.12

התרומה של ההתנגדות לקינטיקה של העברת מסה ותגובה כלפי ה-
טרנספורציית גז-נוזל הכוללת מוצגת כחלקים של הפרמטרים חסרי הממדים:
RXN% ו-MT% (משוואות 9.6-ו6.8) לעומת זמן תגובה. ככזה, המסה בפועל
מונחי התנגדות קינטית העברה ותגובה: יכול להיות בקלות,
מקבלים כאלה ממוחשות כיצד MT% ו-
RXN%תורם לתהליך הכולל של גז-נוזל במהלך כל התהליך
תגובה עד סיום .(XB = 99.9%)



איור :6.11תרומה של העברת מסה (MT%)וקינטיקה של תגובה (RXN%)לכיוון טרנספורציית גז-נוזל באמצעות מתנול; T = 80°C, dd = 400מיקרומטר.

איור 6.11מראה שב 80oC-ועם טיפות של 400מיקרומטר, התהליך הכולל התנגדות מינימלית להעברת מסה כפי שמוצג ב-MT% נמוך של פחות מ-15%. איור 6.12מציג העלילה של MT% ו-RXN%בטמפרטורת תגובה של 130 oC.



איור :6.12תרומה של העברת מסה (MT%) וקינטיקה של תגובה (RXN%) לכיוון
טרנספורציית גז-נוזל באמצעות מתנול; T = 130°C, dd = 400 מיקרומטר.

לפי איור ,6.11תהליך גז-נוזל הכולל הוא 85 - 98% תרומה על ידי
קינטיקה של תגובה במהלך התגובה ב .031-ב-80oC)oC איור ,(6.12המסה
מונח העברה-בקרה הופך להיות דומיננטי עם MT% = 82.4% ב-t =0. הסיבה לכך היא שב-
120oC, k1גבוה יותר וזה מפחית RXN% תוך הגדלת MT% באופן יחסי כתוצאה מכך. זֶה
יצוין כי העלייה של MT% במקרה זה נובעת לחלוטין מירידה של
RXN%. המונח MT% הוא פונקציה חזקה של "kLa" (משוואה (6.8 שהיא קבועה עבור
מערכת כור גז-נוזל מוגדרת. לפיכך MT% צפוי שלא ישתנה הרבה אם הגז-
מערכת תגובה נוזלית קבועה. זה יוצג ונדון בהמשך באמצעות איורים 6.13
ו-41.6.

כמו כן לפי איור ,6.12כאשר קצב התגובה של שלב הנוזל מאט עקב ה
דלדול מגיב 'B' בטיפות (כלומר מתקרב להמרה מלאה), המונח
RXN% עולה והתהליך נשלט על ידי קינטיקה של תגובה לקראת הסוף.
עם זאת, תהליך הגז-נוזל הכולל מהיר יותר ב-031 oCבהשוואה ל oC 80-
כשהראשון מגיע להמרה מלאה ב-33.0 שניות והשני, 3.19שניות.

איורים 41.6-ו6.13 ממחישים את השפעת הטמפרטורה על העברת המסה תנאי התנגדות וקינטיקה של תגובה במהלך ההאסטריפיקציה של גז-נוזל תגובה באמצעות מתנול. שני הגרפים מוצגים כפונקציה של המרת שמן סויה (XB)כדי לאפשר ציור על אותן רשתות לצורך השוואה. ההשוואה הייתה אחרת קשה בגלל זמני השלמת תגובה שונים בטמפרטורות תגובה שונות.

איור 6.15להלן הוא העלילה של המרת שמן סויה מול זמן בתגובה שונה טמפרטורות. איור 6.15ממחיש את השפעת הטמפרטורה על זמן ההגעה להשלמתו המרה של שמן סויה .(XB = 99.9%)

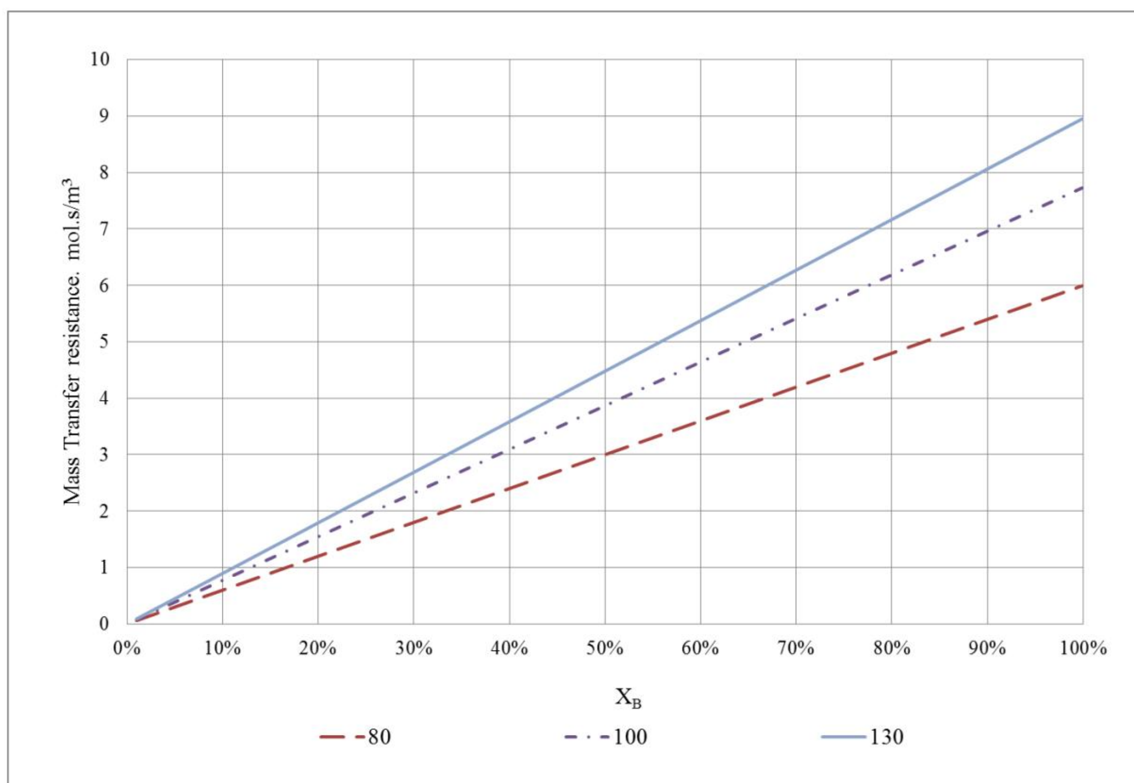
גם קינטיקה של התגובה וגם תנאי ההתנגדות להעברת מסה גדלים ככל שהתגובה

מתקדם הסיבה לכך היא, ככל שהתגובה מתקרבת להשלמת וכמות מגיב שמן סויה (CB)מתרוקן, זה מקטין את דחף הריכוז להעברת מסה .(CB – CB0)כתוצאה מכך, התנגדות העברת המסה עולה כפי שמוצג באיור 6.13. בינתיים, דלדול של מגיב (CB)מוביל גם לתגובה איטית יותר שמובילה לתגובה גבוהה יותר התנגדות קינטית תגובה כפי שמוצג באיור 6.13.

כאשר משווים בין איורים 41.6-ו6.13, לטמפרטורת התגובה אין א השפעה משמעותית על מונח ההתנגדות להעברת מסה:

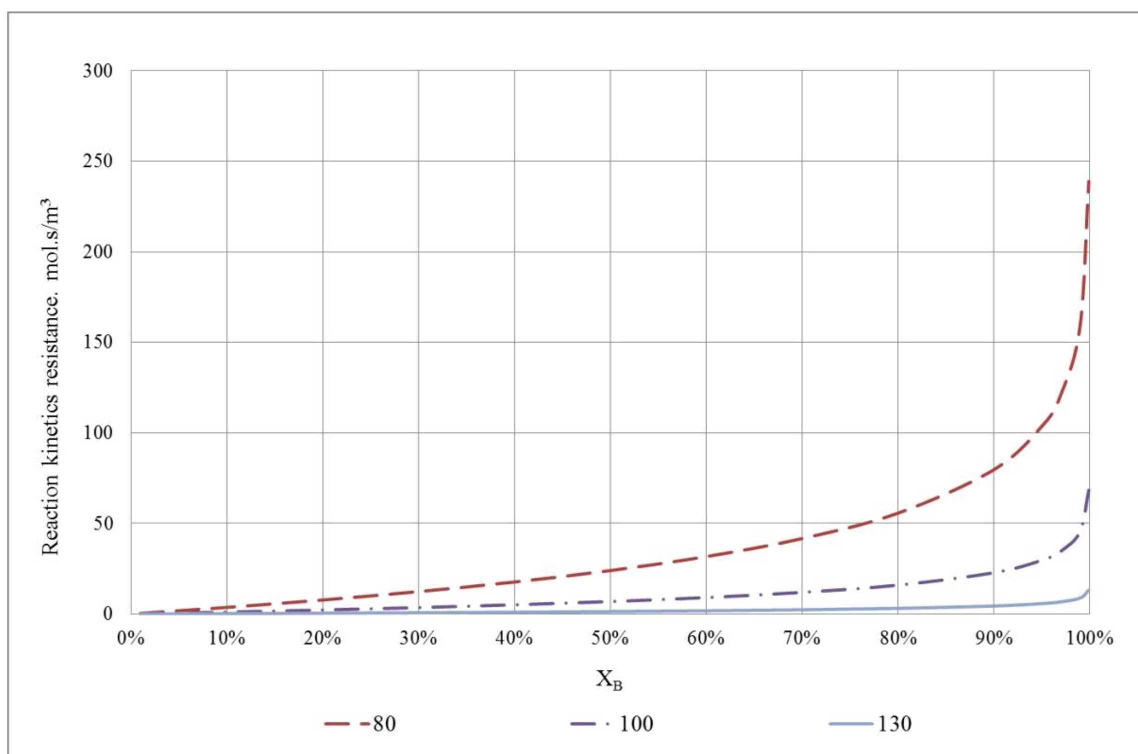
מונח התנגדות קינטיקה: —— —— נראה מאוד תלוי בתגובה

טמפרטורה לדוגמה, ב- ,XB = 50%טווח ההתנגדות להעברת מסה עלה מ-00.3 ל-84.4 מול.מול/מ"ק (עלייה של 49.3%)כאשר הטמפרטורה עלתה מ 80oC-ל 130oC-. בינתיים, טווח ההתנגדות קינטית התגובה ירד מ-79.32 ל-23.1 מול.ש/מ"ק (ירידה של 94.5%).לפיכך, זה מראה שלטמפרטורת התגובה יש השפעה משמעותית על הפחתת ההתנגדות לקינטית התגובה. זה נתמך על ידי איור 6.15מאוחר יותר.



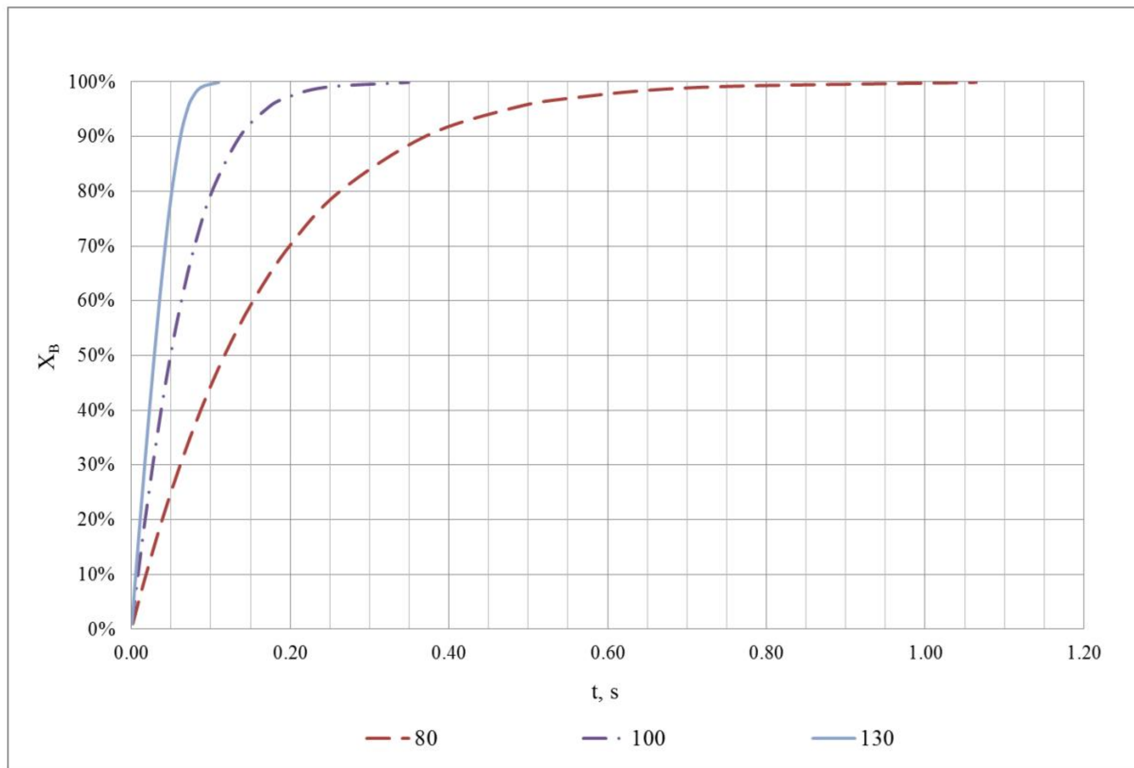
איור :6.13השוואה של התנגדות העברת המסה במהלך הגז-נוזל

טרנסיפיקציה באמצעות מתנול בטמפרטורות שונות; 400 = ddמיקרומטר.



איור :6.14השוואה של התנגדות הקינטיקה של התגובה במהלך הגז-נוזל

טרנסיפיקציה באמצעות מתנול בטמפרטורות שונות; 400 = ddמיקרומטר.



איור :6.15המרת שמן סויה (XB)כפונקציה של זמן (t)במהלך גז-נוזל

טרנסיפיקציה באמצעות מתנול; dd = 400מיקרומטר.

לפי איור ,6.15שיעור ההמרה של שמן סויה הוא פונקציה חזקה של

טמפרטורת תגובה. זה תומך באמירה הקודמת שבה עלייה בתגובה

הטמפרטורה מורידה את מונח ההתנגדות קינטית התגובה באופן משמעותי. במילים אחרות, ה

תהליך הגז-נוזל הכולל צפוי להתקדם מהר יותר בתגובה גבוהה יותר

טמפרטורה זה כפי שמוצג באיור .6.15זמן השלמת התגובה הופחת מ

3.19שניות ב-08 oCעד 1.05שניות ב-001 oCולבסוף 0.33שניות ב-031 oC.

לאחר מכן, סעיף 6.4.2דן בהשפעת גודל הטיפות על הגז-נוזל הכולל

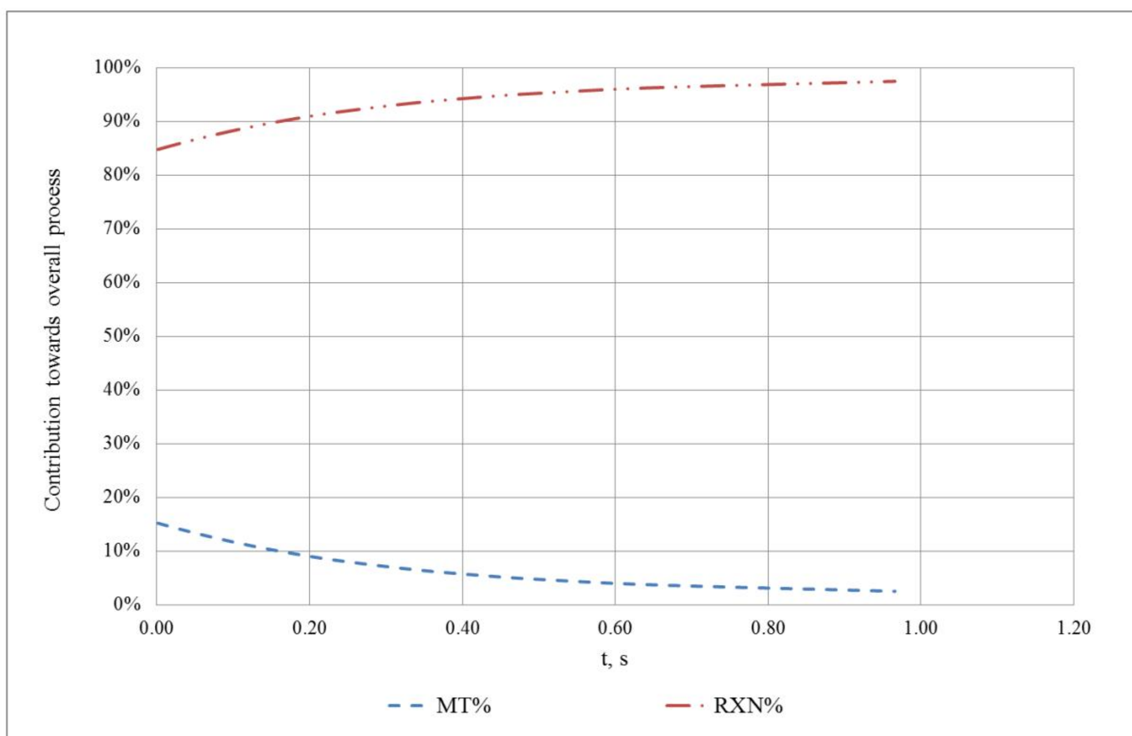
תגובת טרנסיפיקציה.

6.4.2השפעת גודל הטיפות

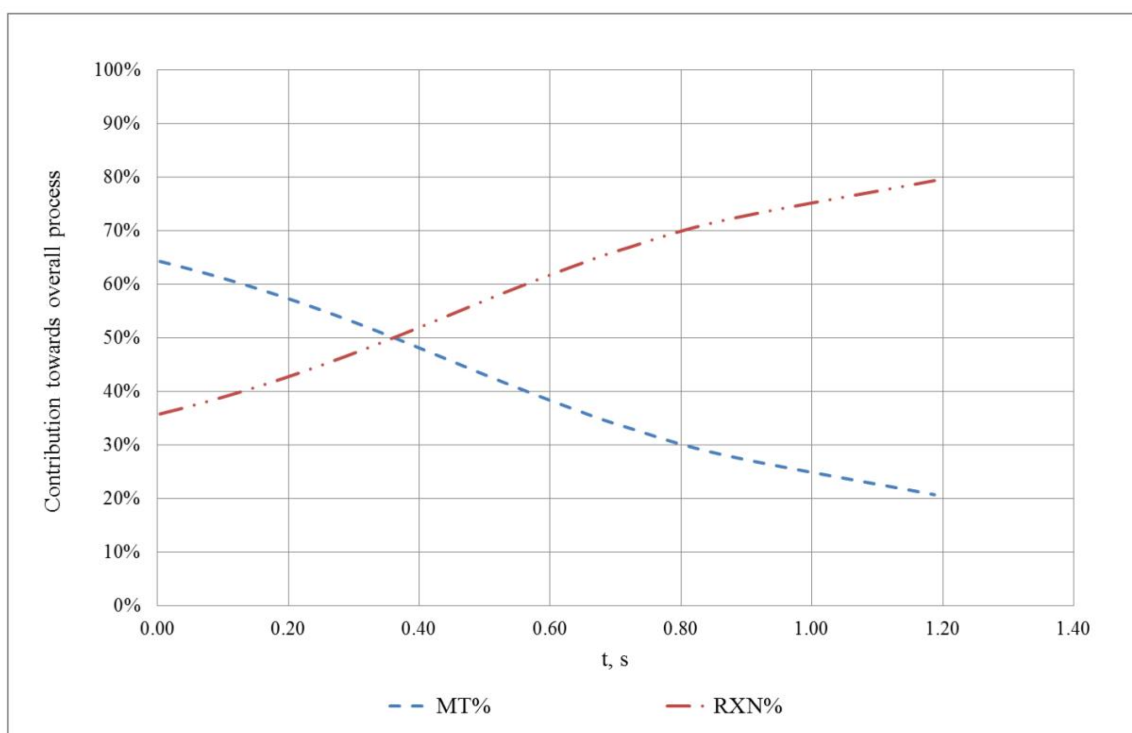
השפעת גודל הטיפות על תהליך ההאסטריפיקציה של גז-נוזל באמצעות מתנול
שכן המגיב הגזי מתבצע על ידי סימולציה באמצעות המודל הקינטי של משוואה .6.5
טמפרטורת התגובה והעמסת הזרז נשמרים קבועים ב-Co001 ו-0.5 גרם/ליטר
בהתאמה קוטר הטיפות ישפיע ישירות על אזור הממשק (א) עבור גז-נוזל
העברת מסה דרך משוואה ,6.4אשר בתורה משפיעה על המונח "kLa"בהעברת המסה
מונח התנגדות: (משוואה .(6.8

איורים 6.16ו-71.6 ממחישים את התרומה של העברת מסה וקינטיקה של תגובה
)MT% ו-RXN%בהתאמה) לקראת תהליך ההסתרה הכולל של גז-נוזל
שימוש במתנול במהלך התגובה ב .100oC-איור 6.16מראה שהגז הכולל-
תהליך נוזל הוא 98% - 84תורם על ידי קינטיקה תגובה במהלך התגובה עבור
dd = 100 מיקרומטר. עבור dd = 1000 מיקרומטר, תהליך הגז-נוזל נשלט על ידי העברת מסה
במקום זאת התרומה של העברת מסה לתהליך הכולל כאשר dd = 1000 מיקרומטר הוא
64.2%וזה ירד ל-7.02% בסוף התגובה.

בזאת יש לציין כי הירידה של MT%לקראת סוף התהליך היא
עקב דלדול מגיב 'B'(מתקרב להמרה מלאה) ובכך מאט
קצב התגובה והעלאת מונח התנגדות קינטית התגובה:
גורם ל-TM% להפחית באופן יחסי כפי שמוצג באיור 6.17מעבר ל- t= 0.35שניות.



איור :6.16תרומה של העברת מסה (MT%) וקינטיקה של תגובה (RXN%) לכיוון טרנספורציית גז-נוזל באמצעות מתנול; T = 100 oC, dd = 100 מיקרומטר.



איור :6.17תרומה של העברת מסה (MT%) וקינטיקה של תגובה (RXN%) לכיוון טרנספורציית גז-נוזל באמצעות מתנול; T = 100 oC, dd = 1000 מיקרומטר.

איור 6.18 מציג את ההשפעה של קוטר הטיפות על מונח ההתנגדות להעברת מסה:

ב-T = 100oC במהלך תגובת האסטריפיקציה של גז-נוזל באמצעות

מתנול. איור 6.18 משורטט כנגד המרת השמן XB כדי לאפשר את ההשוואה

בין קוטרי טיפות שונים במהלך התגובה. השוואה תהיה

אחרת קשה בגלל זמני השלמת תגובה שונים בטיפות משתנה

קטרים יצוין כי עבודת הסימולציה של סעיף 6.4.2 (סעיף הנוכחי) היא

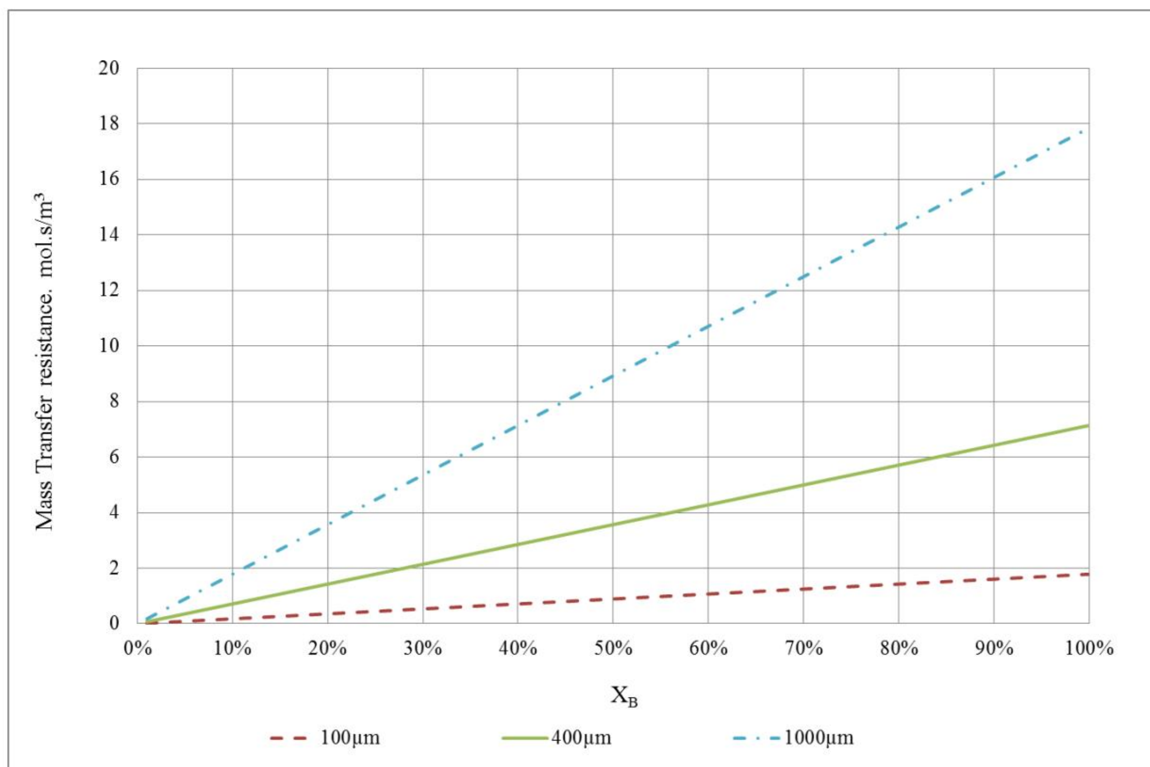
מתבצע בטמפרטורת תגובה קבועה של 100oC, לכן קינטיקה של התגובה

צפוי להישאר קבוע עבור קוטרי טיפות שונים. ב

מונח התנגדות:

במילים אחרות, לקוטר הטיפות המשתנה אין השפעה על קינטיקה של התגובה

מונח התנגדות.



איור 6.18: השוואה של התנגדות העברת המסה במהלך הגז-נוזל

טרנסיפיקציה באמצעות מתנול עבור קטרים שונים של טיפות שמן; T = 100°C.

לפי איור 6.17, טווח ההתנגדות להעברת מסה גדל עם הטיפה

קוֹטֶר. זה צפוי מכיוון שגודל הטיפות משפיע ישירות על אזור הממשק של גז-נוזל

אשר בתורו משפיע על המונח "kLa" של משוואה 6.8, כפי שהוזכר קודם לכן. למשל ב- XB

= 40%, טווח ההתנגדות להעברת מסה גדל מ-17.0 מול.שניות/מ"ק עבור dd = 100 מיקרומטר ל-

עבור 2.86 mol.s/m3 עבור dd = 400 מיקרומטר, ועד 7.14 mol.s/m3 עבור dd = 1000 מיקרון. קינטיקה של התגובה טווח ההתנגדות נשאר קבוע ב-50.5 mol.s/m3 עבור כל קוטרי הטיפות ב- .XB = 40%

כפי שמוצג באיורים 6.16 ו-71.6, קוטר הטיפות משפיע על MT% ו- RXN% כתוצאה מכך. כאשר קוטר הטיפות גדל, המונח "kLa" ניכר. עולה לנקודה שבה MT% > RXN%. כזה, התהליך הכולל עובר להוויה נשלט על ידי העברה המונית. תהליך ההאסטריפיקציה הכולל של גז-נוזל ב-Co001 הוא צפוי לעבור להיות נשלט על ידי העברת מסה בערך ב- dd 800 מיקרומטר, ב שהתנגדות העברת המסה (MT% = 61.8%) מתחילה לשלוט על התגובה התנגדות קינטית .(RXN% = 38.2).

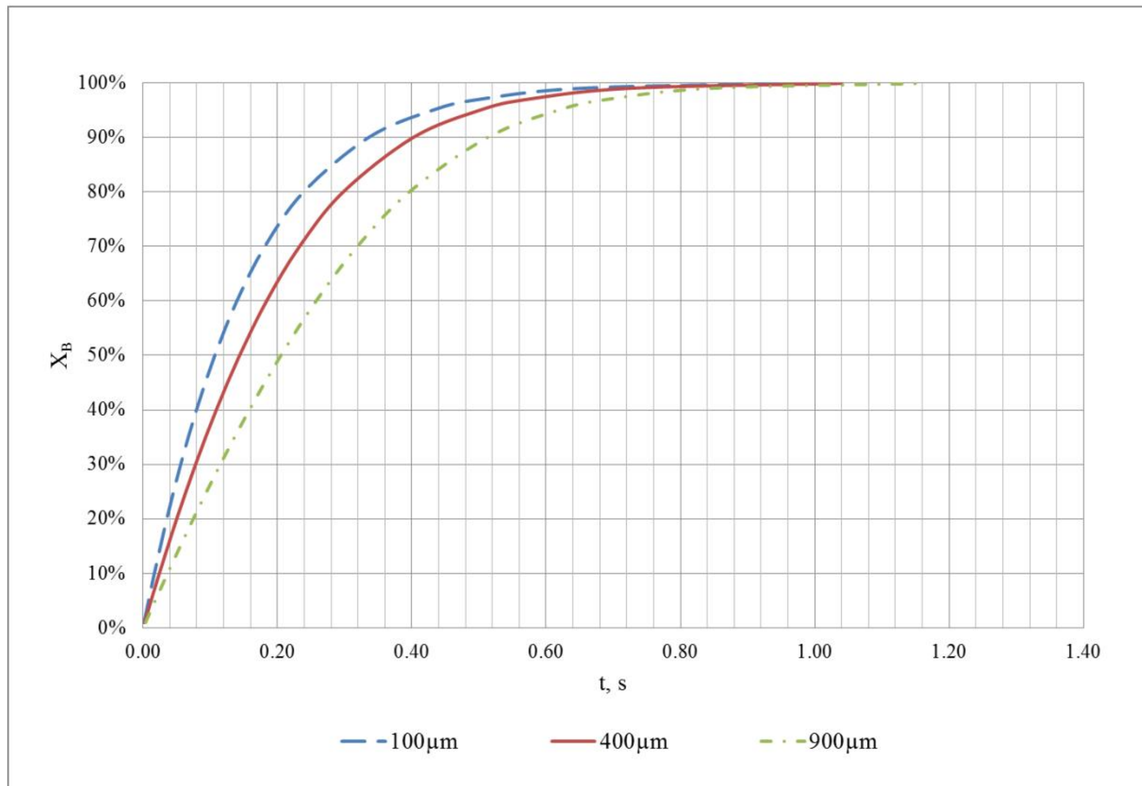
בטמפרטורות תגובה שאינן 100oC, המעבר הזה להיות נשלט על ידי מסה ההעברה מתרחשת בקטרים שונים של טיפות כמפורט בטבלה 6.15. במילים אחרות, טבלה 6.15 מספק תנאים שבהם תגובת ההאסטריפיקציה בין גז-נוזל בין פולי סויה טיפות שמן במתנול אדים ישלטו על ידי התנגדות להעברת מסה.

טבלה 6.15: קריטריונים של טמפרטורה וקוטר טיפות עבור כלל הגז-נוזל תהליך ההאסטריפיקציה יהיה מבוקר העברה המונית

T (oC)	dd (מיקרומטר)
100	500
120	300
130	200
140	100
150	50

איור 6.19 מציג את חלקת ההמרה של שמן סויה כפונקציה של זמן, מדומה עבור קטרים שונים של טיפות שמן. הוא מראה ששיעור ההמרה של שמן סויה אינו א תפקוד חזק של קוטר הטיפות. לפי איור 6.19, המרת שמן סויה מגיע ל-9.99% ב-79.0 שניות, 1.04 שניות ו-61.1 שניות עבור קוטר טיפות של 100 מיקרומטר, 400 מיקרומטר ו-009 מיקרומטר בהתאמה. הסיבה לכך היא שקוטר הטיפות משפיע רק על מונח התנגדות להעברת מסה אשר תורם כ-05% לתהליך הכולל של גז-נוזל ב-T =100oC עבור dd 900 מיקרומטר ב-T =100oC. בטמפרטורות נמוכות יותר (T < 100oC), זה התרומה קטנה עוד יותר מכיוון שההתנגדות לקינטיקה של התגובה הופכת גדולה יותר עם

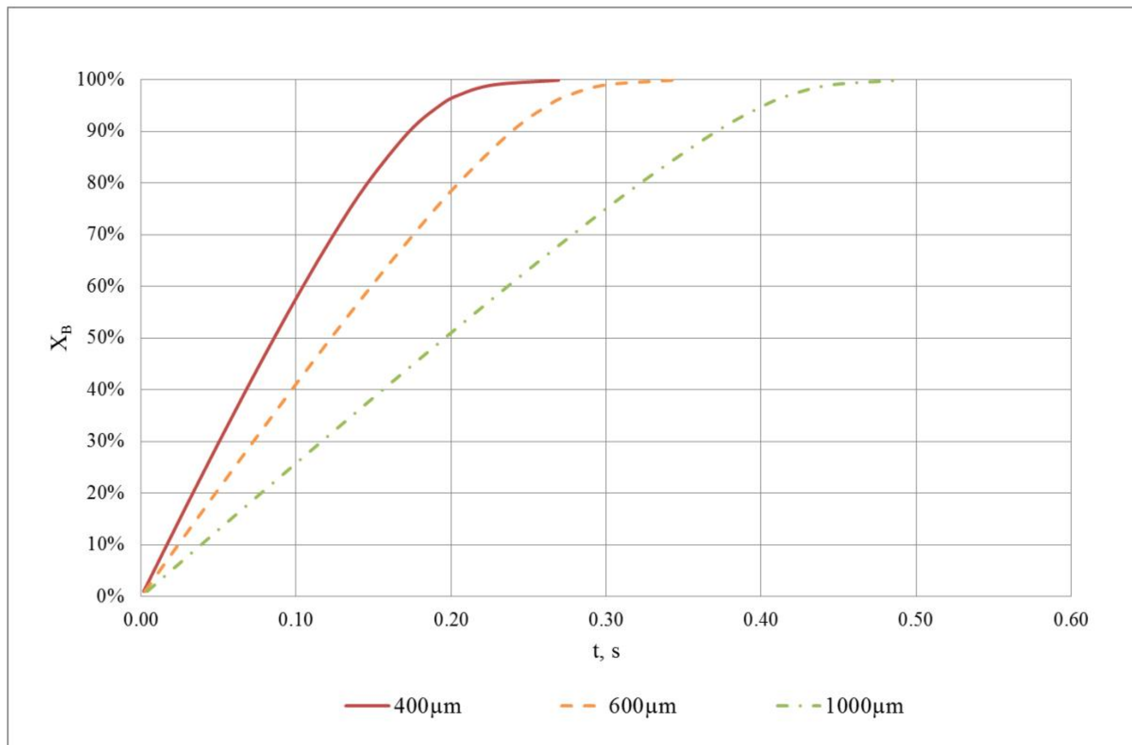
קטן יותר. k1ההשפעה של קוטר הטיפות על זמן השלמת התגובה היא אפוא מִינִימָלִי



איור 6.19: המרת שמן סויה (XB) במהלך טרנסיפיקציה של גז-נוזל באמצעות מתנול כפונקציה של זמן (t) עבור קוטרי טיפות שונים; T = 100°C.

בטמפרטורות גבוהות יותר (T > 100oC), קוטר הטיפות צריך להיות גדול יותר השפעה משמעותית על המרת שמן סויה כאשר מתקיימים התנאים של טבלה 6.15, כלומר כאשר התהליך הכולל נשלט על העברה המונית. איור 6.20 הוא העלילה של XB מול זמן ב-Co041 עבור גדלי טיפות של 100µm dd כדי להדגים זאת. בהשוואה לתרשים 6.19, ההשפעה של קוטר הטיפות על שיעור ההמרה של שמן סויה בולטת יותר.

סעיף 6.4.3 להלן דן בהשפעת העמסת הזרז על הגז הכולל- תגובת טרנסיפיקציה נוזלית.



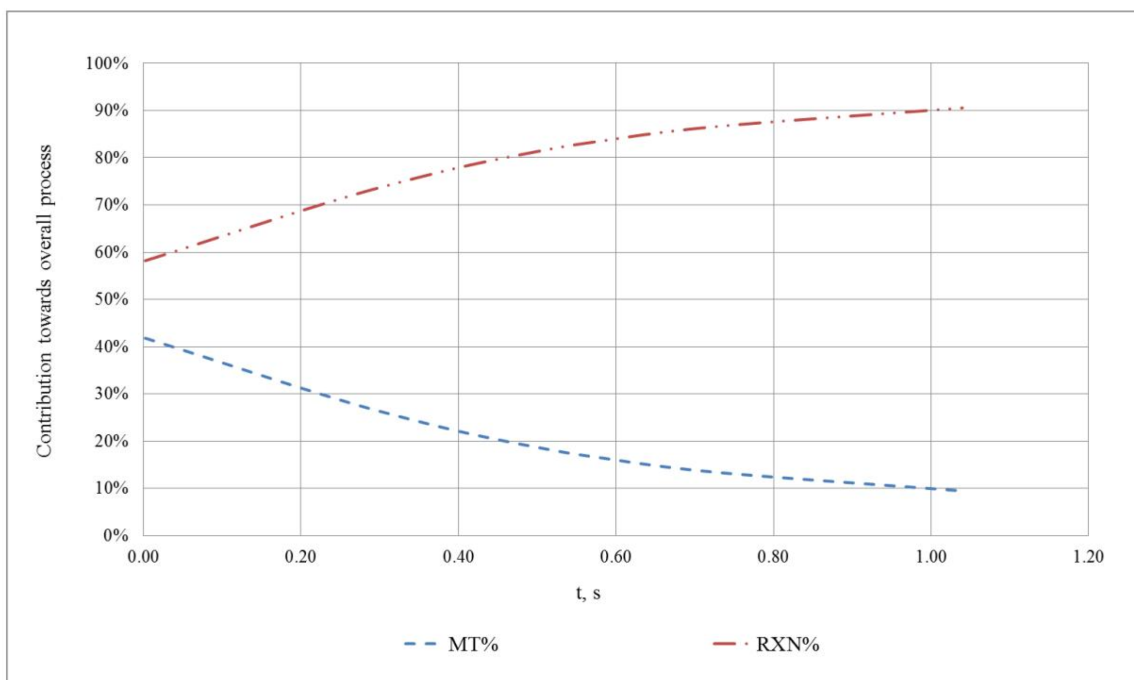
איור 6.20: המרת שמן סויה (XB) במהלך טרנסיפיקציה של גז-נוזל באמצעות מתנול כפונקציה של זמן (t) עבור קוטרי טיפות שונים; T = 140 מעלות צלזיוס.

6.4.3 השפעת טעינת זרז

השפעת העמסת זרז 2.5 – גרם ו-0.5 גרם נתרן מתוקסיד לליטר של מתנול - נבדק. קוטר טיפה של 400 מיקרומטר וטמפרטורת תגובה של 100oC היא נשמר קבוע במהלך הדמיית המודל. אם טמפרטורת התגובה נשמרת קבועה, ה טעינת זרז משפיעה רק על k1. במילים אחרות, טעינת זרז משפיעה רק על התגובה ומסת תקבועלהעברת המונית

ללא שינוי

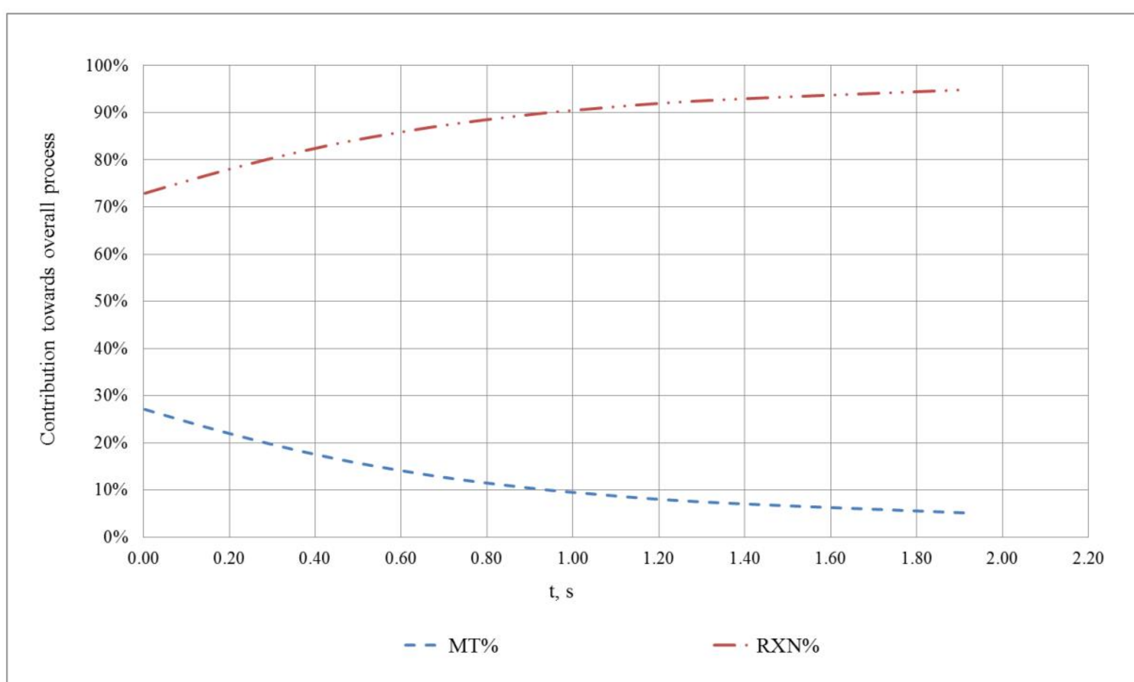
איורים 6.21 ו-22.6 ממחישים את התרומות של RXN% ו-MT% לקראת טרנספורמציה של גז-נוזל באמצעות מתנול יחד עם טעינות זרז של 2.5 ו-0.5 גרם/ליטר בהתאמה



איור :6.21תרומה של העברת מסה (MT%)וקינטיקה של תגובה (RXN%)לכיוון

טרנספורמציה של גז-נוזל באמצעות מתנול יחד עם טעינת זרז נתרן מתאוקסיד של 5.0גרם/ליטר; T = 100 oC, dd = 400

מיקרומטר.



איור :6.22תרומה של העברת מסה (MT%)וקינטיקה של תגובה (RXN%)לכיוון

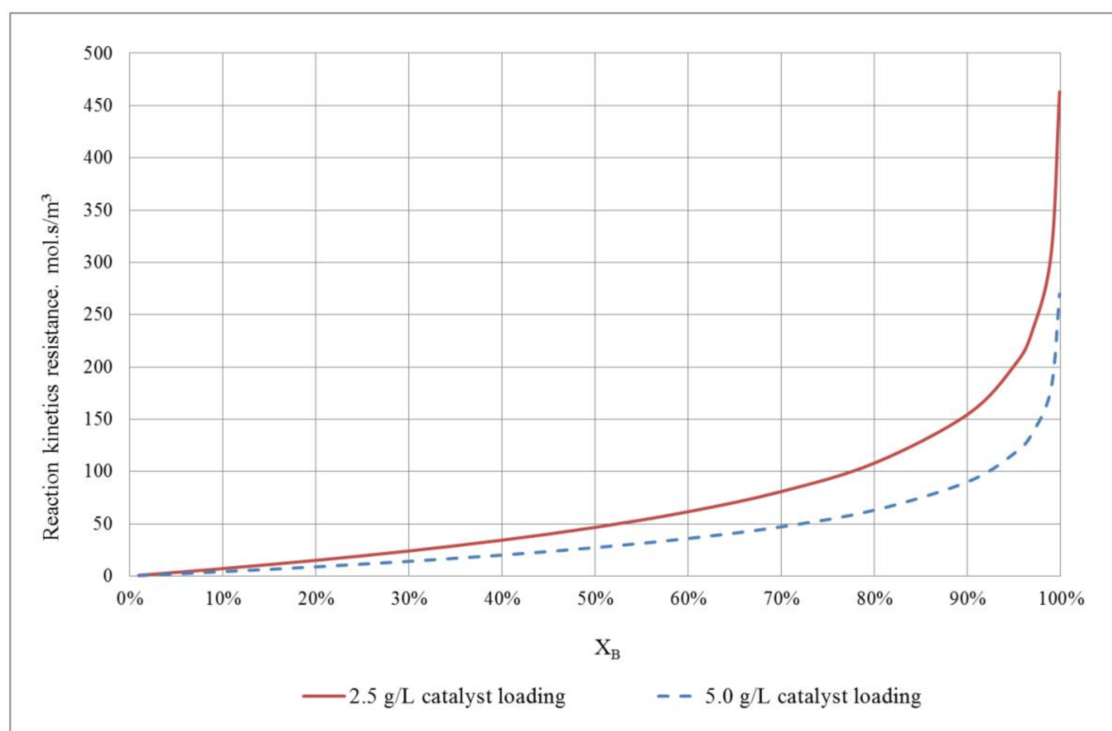
טרנספורציית גז-נוזל באמצעות מתנול יחד עם זרז נתרן מתוקסיד בנפח 2.5גרם/ליטר

טְעִינָה; T = 100 oC, dd = 400מיקרומטר.

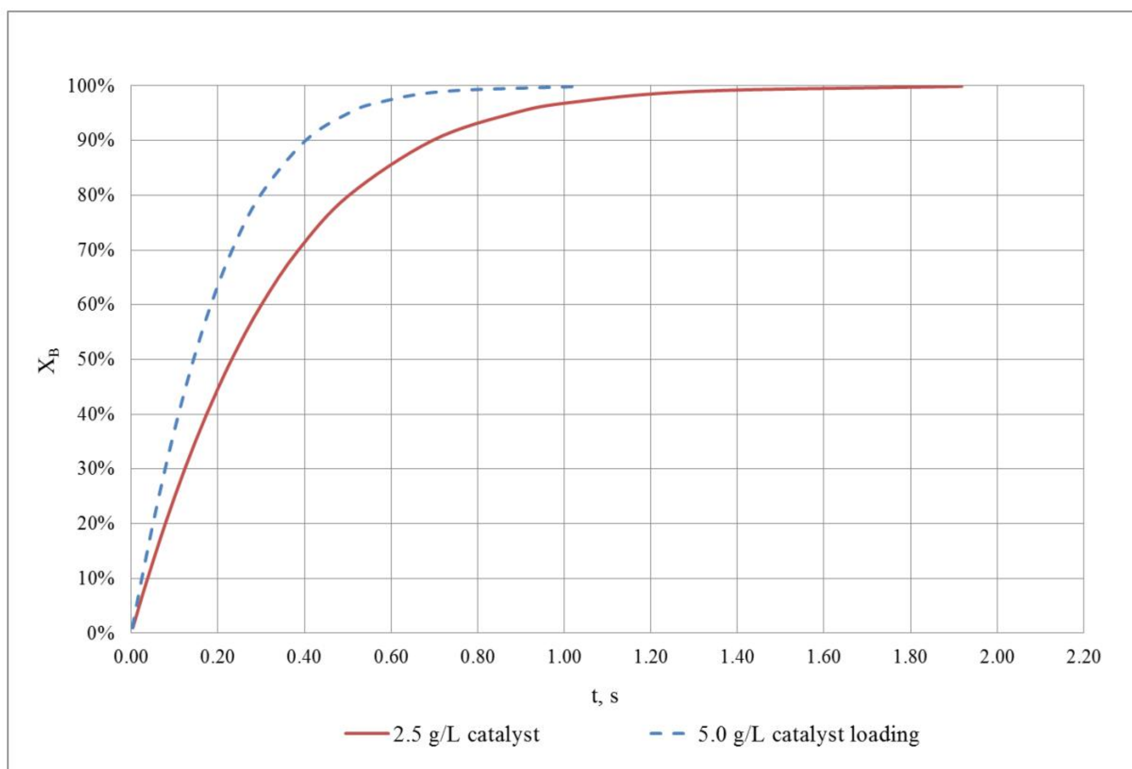
בהשוואה לתרשים 6.21 ו-6.22, RXN% ירד מעט כאשר זרז גבוה יותר נעשה שימוש בטעינה. טעינת זרז גבוהה יותר נותנת ערך k1 גדול יותר ובכך מפחיתה את התגובה התנגדות קינטית ישירות. איור 6.23 מדגים את ההשפעה של טעינת זרז על מונח התנגדות קינטיקה של תגובה ישירות.

לפי איור 6.23, XB ~~מונח התנגדות~~ מונח התנגדות קינטיקה של תגובה:

ירידה של 50% מ-28.61 מול.מול/מ"ק ל-68.6 מול.שמ"ק כאשר עומס הזרז גדל מ-2.5 עד 5.0 גרם/ליטר. זה דומה מאוד להשפעה של טמפרטורת התגובה לגז-נוזל תהליך טרנסיפיקציה כפי שנדון בסעיף 6.4.1. הסיבה לכך היא גם טעינת זרז K1 משפיע ישירות כמו טמפרטורת התגובה. עם זאת, כפי שעולה מההשוואה בין איורים 6.21 ו-6.22, לבין איורים 6.11 ו-6.21, השפעת טעינת הזרז על תרומת המונח קינטיקה של התגובה אינה חזקה כמו טמפרטורת התגובה.



איור 6.23: השוואה של התנגדות הקינטיקה של התגובה במהלך הגז-נוזל טרנסיפיקציה באמצעות מתנול יחד עם עומסי זרז שונים; T = 100 מעלות צלזיוס, dd = 400 מיקרומטר.



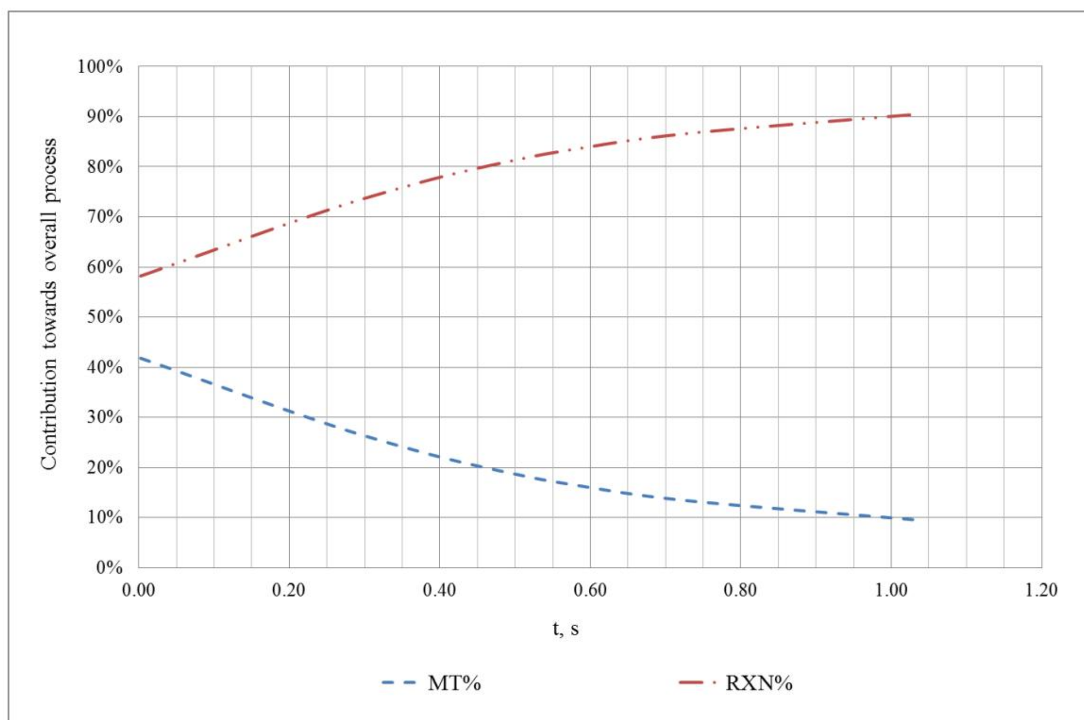
איור 6.24: המרת שמן סויה (XB) במהלך אסטריפיקציה של גז-נוזל באמצעות מתנול
יחד עם עומסי זרז שונים כפונקציה של זמן (t); T = 100 מעלות צלזיוס, dd = 400 מיקרומטר.

איור 6.24 מראה כי הפחתת העמסת הזרז מ-0.5 גרם/ליטר ל-5.2 גרם/ליטר
השפעה ניכרת על שיעור ההמרה של שמן סויה. זמן השלמת התגובה
גדל מ-40.1 שניות ל-29.1 שניות כאשר העמסת הזרז מצטמצמת בחצי.

סעיף 6.4.4 להלן דן בהשפעת מסיסותו של האלכוהול הגזי
שלב על תגובת האסטריפיקציה הכוללת של גז-נוזל.

6.4.4 השפעת מסיסות אלכוהול

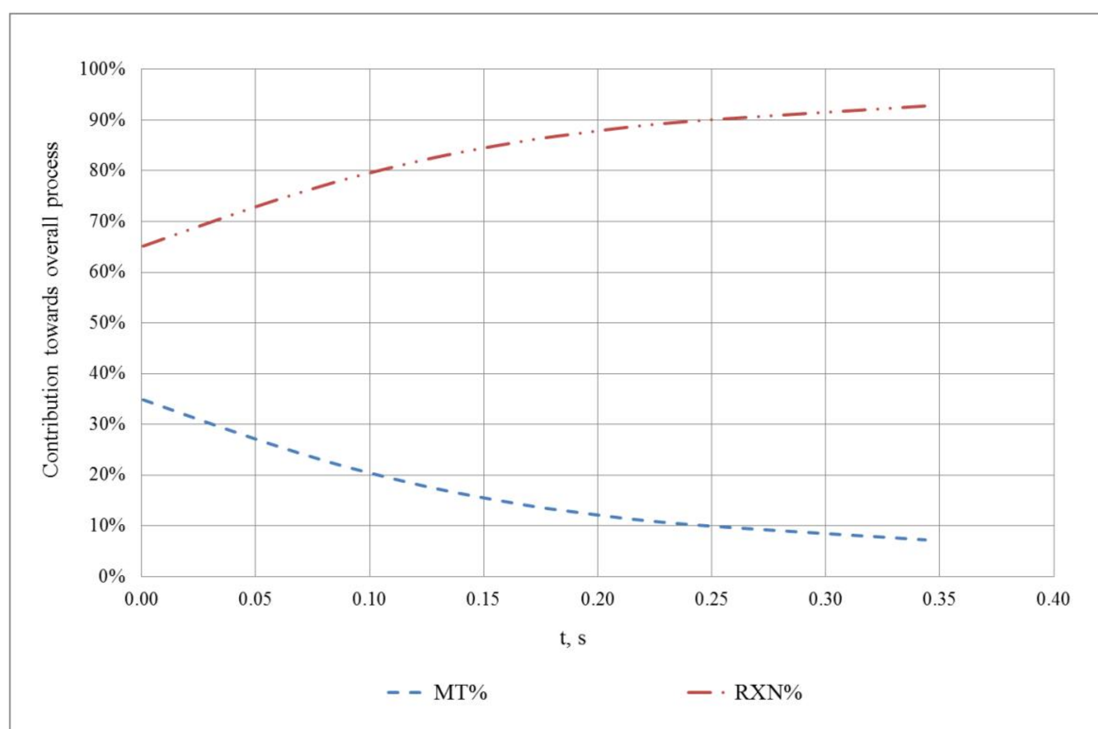
ההשפעה של מסיסות אלכוהול על תגובת האסטריפיקציה של גז-נוזל היא
נבדק על ידי השוואת המודלים של מתנול ו-1-פרופנול כגז
מגיב -1פרופנול מסיס יותר מתנול ולכן על ידי השוואת השימוש בהם
שני אלכוהול שונים; ניתן ללמוד את השפעת מסיסות המגיב הגזי. דמויות
6.25 ו-6.26 ממחישים את התרומה של RXN% ו-MT% לגז-נוזל הכולל
טרנסיפיקציה ב 100oC, -קוטר טיפות שמן של 400 מיקרומטר והעמסת זרז של 5.0 גרם/ליטר באמצעות
מתנול ו-1-פרופנול כמגיב הגזי בהתאמה.



איור :6.25תרומה של העברת מסה (MT%)וקינטיקה של תגובה (RXN%)לכיוון

טרנספורציית גז-נוזל באמצעות מתנול; 5.0גרם/ליטר נתרן מתאוקסיד טעינת זרז T =

מיקרומטר.100 oC, dd = 400



איור :6.26תרומה של העברת מסה (MT%)וקינטיקה של תגובה (RXN%)לכיוון

טרנספורציית גז-נוזל באמצעות -1פרופנול; 5.0גרם/ליטר נתרן פרופוקסיד טעינת זרז T

מיקרומטר.= 100 oC, dd = 400

מאיור 6.25, תגובת ההאסטריפיקציה של גז-נוזל היא 58 - 91% תרומה על ידי קינטיקה של תגובה כאשר משתמשים במתנול. זה קרוב מאוד כאשר משתמשים ב-1-פרופנול, של שתהליך הגז-נוזל הוא 65 - 93% תורם על ידי קינטיקה של תגובה (איור 6.26). זֶה

ניתן להסיק מאיורים 6.27 ו-6.28 שמסיסות גבוהה יותר של המגיב הגזי מגדיל את תנאי ההתנגדות הקינטית של העברת המסה והתגובה. למשל ב- XB = 40%,

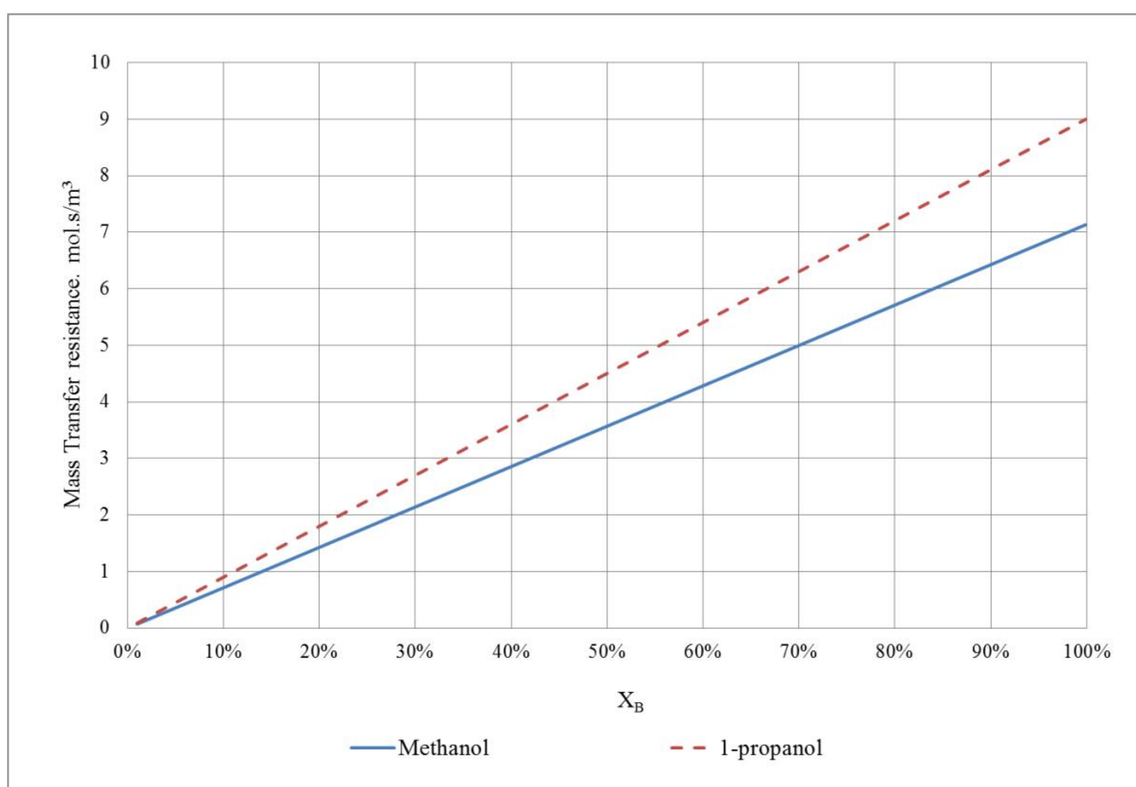
הוא ההתנגדות הקינטיקה 5.05 mol.s/m3 כאשר נעשה שימוש במתנול

וזה עלה ל-65.8 mol.s/m3 כאשר נעשה שימוש ב-1- propanol. במקביל, המסה

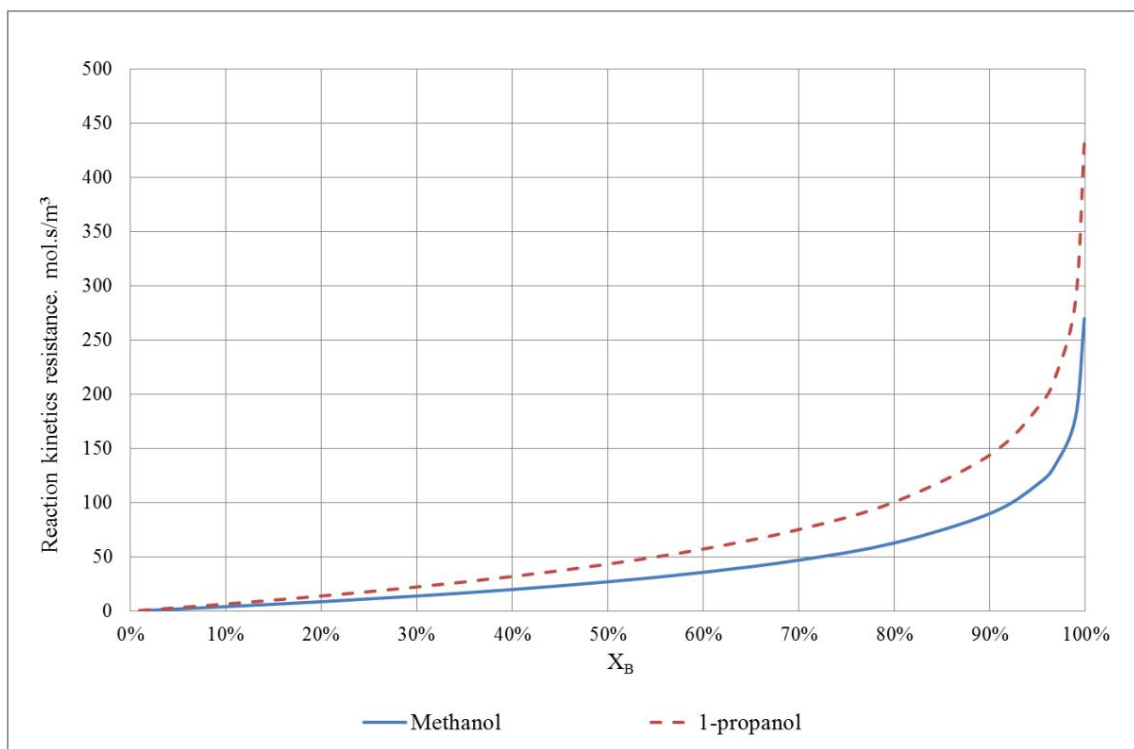
טווח ההתנגדות 68.2 מול/שמ"ק ל-06.3 מול.שמ"ק .

לפי משוואה 4.14, זה אומר שעם מסיסות אלכוהול גבוהה יותר CAi) גבוה יותר) ,

קצב התגובה (-RB) צפוי להיות גבוה יותר. זה נתמך על ידי איור 6.29 להלן.



איור 6.27: השוואה של טווח ההתנגדות להעברת מסה במהלך הגז-נוזל טרנספורמציה באמצעות מתנול ו-1-פרופנול יחד עם טעינת זרז של 5.0 גרם/ליטר; dd = 400 מיקרומטר, T = 100°C.



איור :6.28השוואה של התנגדות הקינטיקה של התגובה במהלך הגז-נוזל

טרנספורמציה באמצעות מתנול ו-1-פרופנול יחד עם טעינת זרז של 5.0גרם/ליטר; dd =

400מיקרומטר, .T = 100°C

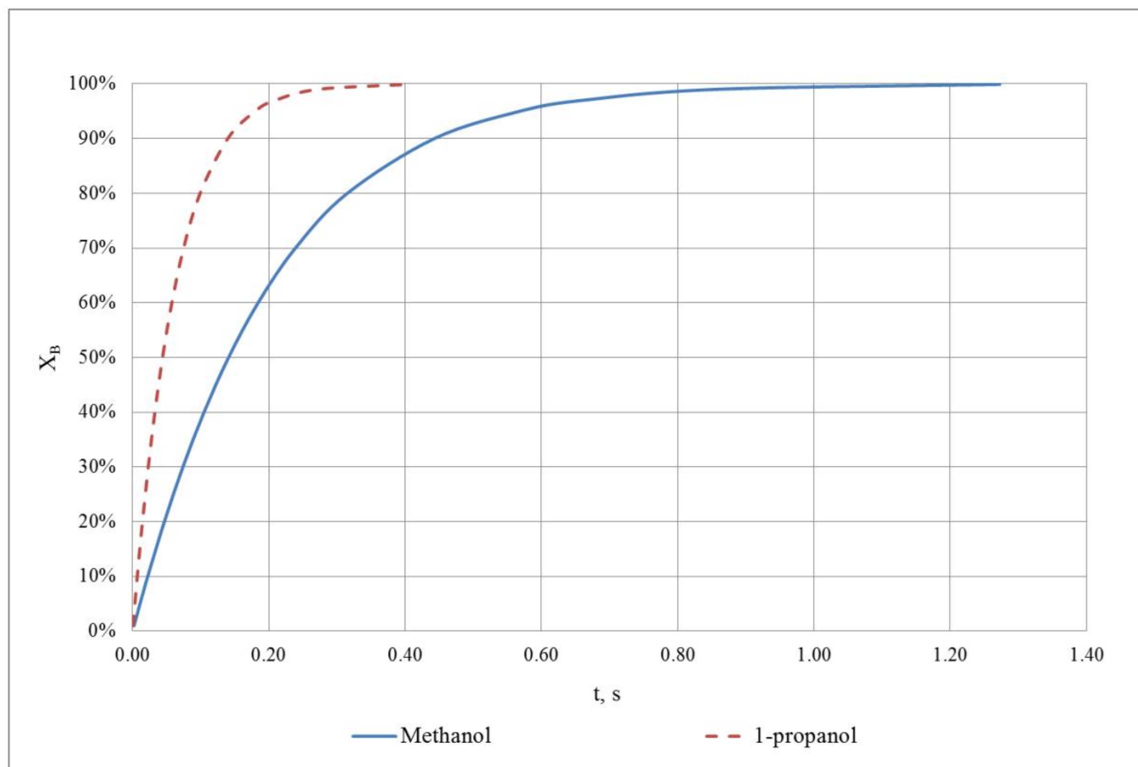
איור 6.29הוא העלילה של המרת שמן סויה כפונקציה של הזמן עבור מתנול

ו-1-פרופנול. על ידי שימוש ב-1- propanolשהוא מגיב גזי מסיס יותר בשמן סויה,

שיעור ההמרה השתפר משמעותית. ההמרה המלאה של שמן סויה היא

מושגת תוך 0.34שניות כאשר נעשה שימוש ב-1- .propanolכאשר נעשה שימוש במתנול, השלימו

המרה מתרחשת תוך 1.04שניות במקום זאת.



איור :6.29המרת שמן סויה (XB) לתגובת טרנסיפיקציה של גז-נוזל באמצעות אלכוהולים שונים והעמסת זרז של 5.0גרם/ליטר כפונקציה של זמן (t); dd = 400 מיקרומטר, T = 100oC

לסיכום, סעיף 6.4דן בתוצאות מהשימוש במודל (משוואה 6.5)ועד מדמה ומדגים את ההשפעות של טמפרטורה, גודל טיפות, טעינת זרז ו מסיסות המגיב הגזי בתגובת ההאסטריפיקציה הכוללת של גז-נוזל. סָעִיף 6.5מרחיב את המודל הנוכחי כדי לדמות את תנאי הניסוי המשמשים חוקרים אחרים בתהליכי גז-נוזל דומים בספרות. זה מאפשר השוואה בין התוצאות נמדד ודווח בספרות והתוצאות המדומות בתזה זו.

6.5אימות מודל

המודל הנוכחי (משוואה (4.14מורחב כדי לדמות את התנאים של כמה מקרים רלוונטיים שנמצאו בספרות. תוצאות הדמיית המודל מושוות לאחר מכן ל- תוצאות ניסוי שדווחו ונדונו.

אֲנִי. תגובת טרנספורציית גז-נוזל בין חלב בקר מותך ומתנול ב-a כור ריסוס .[1, 2]

ii.ספיגת פחמן דו חמצני על ידי תמיסה מימית של נתרן הידרוקסיד במגדל ריסוס כור לולאה .[117]

iii.ספיגת פחמן דו חמצני על ידי תמיסת אמין מימית בעמוד קיר רטוב [133].

6.5.1השוואה לתגובת טרנסיפיקציית גז-נוזל בכור ריסוס [1, 2]

כור הריסוס של בהזדי ופאריד [1, 2]להאסטריפיקציה של גז-נוזל התגובה בין חלב בקר מותך ומתנול אדים רלוונטית ביותר להווה עבודת דוגמנות בנושא זה. יתר על כן, דוגמנות התהליך של בהזדי ופריד [1, 2]הוא גם אחת המטרות העיקריות של עבודה זו.

תקפות המודל הנוכחי (משוואה (4.14נחקרת על ידי שימוש בו כדי לחזות המרת שמן (XB)אם מיושמים התנאים בתוך כור הריסוס של בהזדי .[2]ה לאחר מכן משווים המרה חזויה מול המדידות הניסיוניות המדווחות. זֶה יש לציין כי בהזדי [2]השתמשו ב-0.5 גרם נתרן מתאוקסיד לליטר מתנול כמגיב הגזי. בשל וריאציות של טמפרטורה ומהירויות טיפות לאורך של כור הריסוס המשמש את Behzadi [2], וריאציות של טמפרטורה וגם העברת מסה יש לשקול התנגדויות בו זמנית. לוח 6.16הוא סיכום התנאים בתוך כור הריסוס של בהזדי .[2]יש לציין כי הטמפרטורה Tשל טבלה 6.16היא הטמפרטורה של האדים כפי שנמדדה ביציאת הטמפרטורה המתאימה.

טבלה 6.16: תנאים בתוך כור הריסוס של בהזדי [2].

	מרחק מ נקודת הזרקה [illegible] (מ)						הזרקת ריסוס 120oC, [illegible] dd = [illegible] מיקרומטר
							t (s) T (oC) Ud (m/s)
נקודת הזרקה	0.0						[illegible]
יציאה לדוגמא 2	0.816						[illegible]
יציאה לדוגמא 3	1.149						[illegible]
יציאה לדוגמא 4	1.482						[illegible]
יציאה לדוגמא 5	1.815						[illegible]

מטבלה 6.16, נראה כי טיפות שמן שנוצרו בהזרקת Co021-ו90oC הגיע למהירות הקצה של 0.25 מ'/שניה כשהיא מגיעה ליציאת מדגם 3, שנמצאת בטווח כ-2 שניות או פחות זמן טיסה. המהירות הסופית של טיפות שמן של 200 מיקרומטר ו-021 מיקרון ניתן להעריך נפילה בתווך גזי על ידי הנחה של כדור נפילה חופשית, באמצעות ה שיטה שהוצגה על ידי Karamanev [134]:

(משוואה 6.13) מהירות קצה,

(משוואה 6.14) איפה מקדם הגרר,

(משוואה 6.15) ומספר ארכימדס,

המהירויות הסופיות מחושבות עבור טיפות שמן בקוטר של 200 מיקרומטר ו-021 מיקרון היו 0.25 m/s ו-70.0 m/s בהתאמה. נראה שה-002 מיקרומטר הגיע לסוף שלו מהירות של 0.25 מטר לשנייה בעוד לטיפות 120 מיקרומטר לא. עם זאת, על פי ה מדידות של Behzadi [2], טיפות 120 מיקרומטר הגיעו למהירות ירידה קבועה על ידי הזמן שבו הגיע ליציאה 3 לדוגמה (טבלה 6.16).

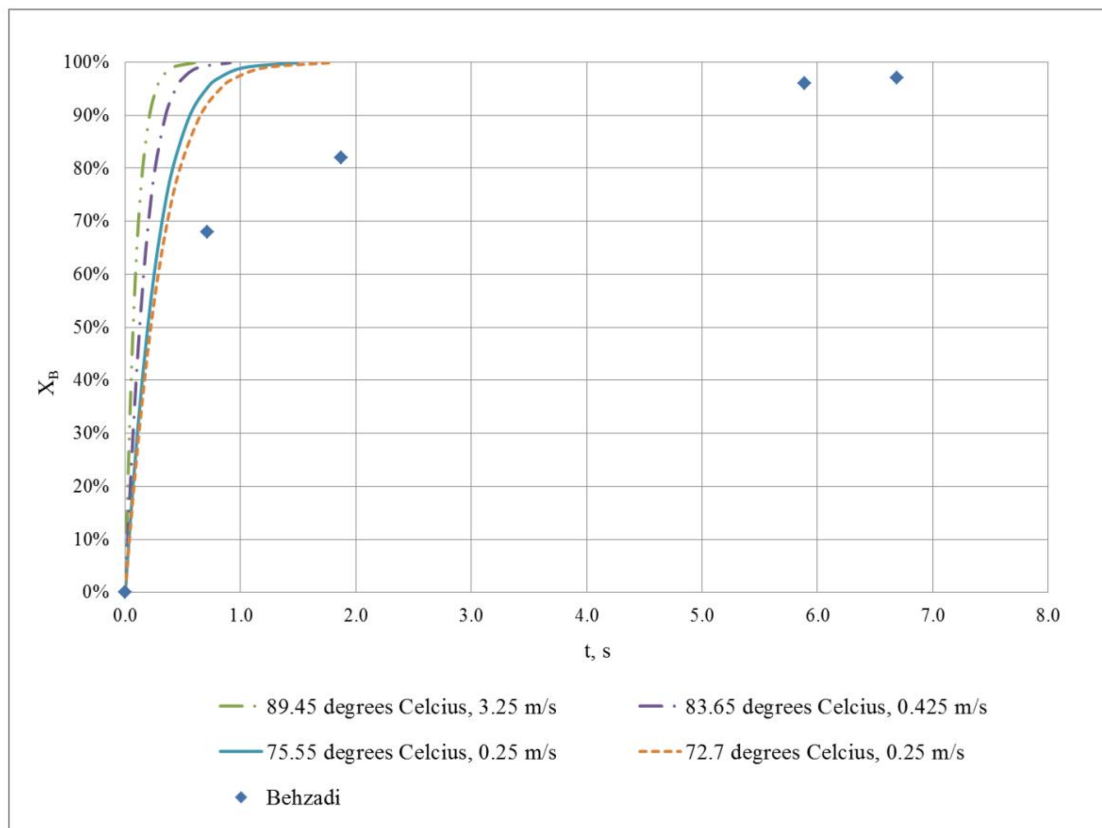
על מנת לקחת בחשבון את הווריאציות של טמפרטורה וגם מהירויות טיפות (כלומר מספר טיפת ריינולדס ובכך התנגדות העברת המסה) בהדמיית המודל, ה הטמפרטורה הממוצעת ומהירויות הטיפות חושבו לאורך 2.3 מ' של ה- כור לדוגמה, טמפרטורה ממוצעת ומהירות טיפות מחושבת בין ה

נקודת הזרקה ונקודת סיום חרוט ריסוס, ואחריה בין נקודת סיום חרוט ריסוס ו יציאה לדוגמה 2 וכן הלאה. התנאים "הממוצעים" המתקבלים מוצגים בטבלה 6.17.

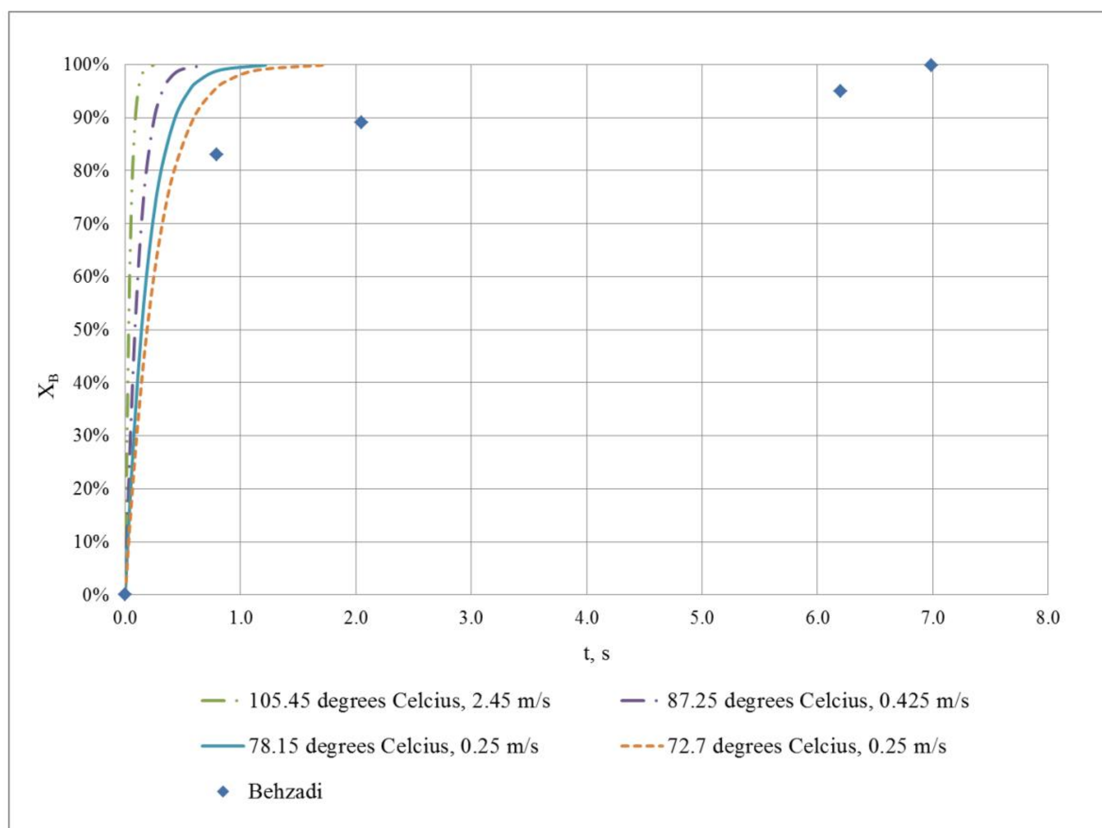
טבלה 6.17: תנאים ממוצעים בתוך כור הריסוס של בהזדי [2].

מיקום טיפה	הזרקת ספריי, 120oC		הזרקת ספריי 90oC, טיפות של 120 מיקרומטר	
		T (oC)	U (m/s) T (oC)	U (m/s)
נקודת הזרקה/יציאת דגימה 2				189.25
יציאה לדוגמה 2/ יציאה לדוגמה 3				83.25
יציאה לדוגמה 3/ יציאה לדוגמה 4				78.25
יציאה לדוגמה 4/ יציאה לדוגמה 5				0.25

כל תנאי מהירות-טמפרטורה "ממוצעים" בטבלה 6.17 מחוברים משוואה 4.14 כדי לדמות עלילה של XB מול זמן תגובה. העלילות המדומות הללו הן אז בהשוואה לנתוני הניסוי שהתקבלו התואמים לכל יציאה לדוגמה. איורים 6.30 ו-13.6 מציג את תוצאות הסימולציה בהשוואה למדידות הניסוי של Behzadi [2] עבור טמפרטורות הזרקת שמן של 90oC ו-120oC בהתאמה.



איור :6.30הדמיית מודל להזרקת שמן ב-Co09 200)מיקרומטר טיפות)



איור :6.31הדמיית מודל להזרקת שמן 120) 120oCמיקרומטר טיפות)

לפי איורים 13.6-ו6.30, המודל הנוכחי (משוואה (4.14מעריך יתר על המידה
שיעור ההמרה לכל התנאים. בגלל טרנסיפיקציה של גז-נוזל של טיפות שמן
באדי מתנול נשלט במידה רבה על ידי קינטיקה של תגובה כפי שהודגם בסעיף 6.4,
הפערים הללו בנתונים המדווחים ובתחזיות המודל נובעים ככל הנראה מכך
חוסר עקביות בטמפרטורת התגובה. זה אומר שטמפרטורת התגובה המשמשת ב
סימולציית מודל עשויה שלא להתאים למה שהתרחש בפועל בתוך כור הריסוס של בהזדי
.[2]בשל גודל עמודת הריסוס בקנה מידה טייס (קוטר 0.38מ' xאורך 2.3מ') ו
דיווח על חימום מעיל קיטור לא יעיל, תנאים לא איזותרמיים עלולים להתרחש לאורך
רדיוס העמוד בנוסף לאורכו. בנוסף, עיבוי של האלכוהול
אדים עשויים גם להתרחש ובכך להפחית את הזמינות של המגיב הגז והזרז עבור
שיתרחש טרנס-אסטריפיקציה.

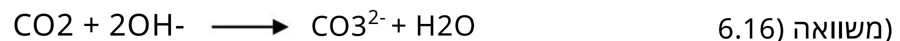
ביישום משוואה 4.14בעבודת הדוגמנות, העברת מסת הסרט הנוזלי
מקדם (kL)המחושב באמצעות משוואה 4.41נחשב קבוע. במציאות, כמו ה
טריגליצרידים הופכים לאסטרים מתיל, הצפיפות והצמיגות של טיפות הנוזל משתנות.
השינוי בתכונות הפיזיקליות של טיפת הנוזל משפיע בתורו על Re, WeL, Ohו
בסופו של דבר .kLוזו יכולה להיות אחת הסיבות לפערים בין התחזיות
של משוואה 4.14והתוצאות של בהזדי .[2]בנוסף, קבוע קצב התגובה "האמיתי".
(k1)שנגזר מעבודת הניסוי של סעיף 6.3(כלומר משוואה (6.11מאומת באמצעות
נתונים ניסויים עבור זמני תגובה קצרים מאוד 0.0567 - 0.0274)שניות). במילים אחרות, ה
תוקף משוואה 4.14מוגבל רק לשלבים הראשונים של התגובה. יישום זה
לאורך כל מהלך התגובה היו מציגים שגיאות. לפי איורים
13.6-ו6.30, התחזיות של משוואה 4.14נראות טובות אך מתחילות לסטות מעבר
בערך 0.3שניות.

6.5.2השוואה לתהליך של ספיגה כימית של פחמן דו חמצני באמצעות כור לולאת מגדל ספריי [117]

דימיקולי .et al. [117]חקר את ההתנהגות הקינטית וההעברה המונית של מגדל ריסוס
בולמי לולאות וכורים. ספיגת פחמן דו חמצני (CO_2)על ידי תמיסה מימית
של נתרן הידרוקסיד (NaOH)מתבצע איזותרמית ב 46oC-ולחץ אטמוספרי.
הביצועים של כור לולאת הריסוס בקנה מידה מעבדתי נמדדים בקצב של
היעלמות יוני הידרוקסיד (-OH)בשלב הנוזלי (טיפות). גישה זו היא מאוד

בדומה לעבודה הניסיונית של סעיף 6.3 שבו שיעור ההיעלמות של טריגליצרידים בשלב הנוזל (-RB) הוא הפרמטר הנמדד.

לצורך הדמיית מודל, מגיב השלב הנוזלי: התמיסה -OH יוני NaOH (מימי) מוגדר כמגיב 'B', בעוד CO2 הוא המגיב הגזי ה'A'. תגובת שלב נוזלי בין NaOH-ל CO2 מימי מיוצגת על ידי משוואה 6.16.



$$CO_2 + 2OH^- \longrightarrow CO_3^{2-} + H_2O$$ (משוואה 6.16)

התגובה המתוארת במשוואה 6.16 היא מסדר ראשון ל-2OC ו-HO- בהתאמה, כלומר מסדר שני בסך הכל [135]. קבוע קצב התגובה מסדר שני הוא פונקציה של טמפרטורה וחוזק יוני (I) של תמיסת NaOH [117, 136]:

(משוואה 6.17)

החוזק היוני של תמיסה ניתן על ידי:

–

(משוואה 6.18)

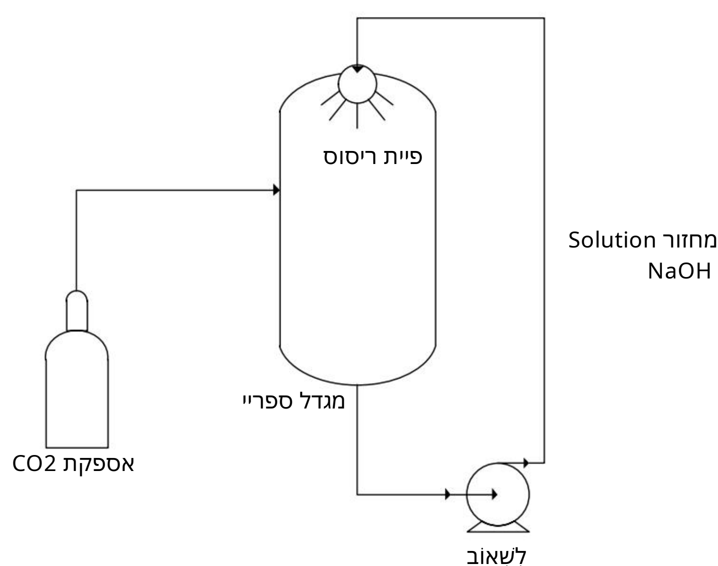
עבור תמיסה מימית של NaOH, המינים היוניים הקיימים הם +Na ו-HO- בשווים ריכוזים לכן, חוזק היוני (I) של תמיסת NaOH מחושב באמצעות משוואה 6.18 ונמצא זהה לריכוז המולרי שלה (mol/m3).

ההתנגדות להעברת מסה נוזלית בצד הגז בכור הלולאה של מגדל הריסוס מוערכת להיות קטן ב-2 סדרי גודל ממקבילו בצד הנוזלי. ככזה, ההנחה היא זניח [95, 117]. דימיקולי et. אל. [117] השתמש במודל הטיפות המעורבב היטב של Srinivasan and Aiken [76] כדי לחשב את מקדם העברת מסת הסרט הנוזלי (kL) בתוך טיפות מעופפות. עם זאת, כפי שנדון בסעיף 4.4, הגזירה של מתאם זה היא פגום [100]. לפיכך, המתאם המשונה הנגזר כמשוואה 4.41 משמש להווה זה הדמיית מודל במקום זאת.

בהתחשב בסטוכיומטריית התגובה במשוואה 6.16, משוואה 4.14 היא שונה מעט כך שניתן ליישם אותו כדי לדמות את התהליך של Dimiccoli et. אל. [117]:

(משוואה 6.19)

דימיקולי .et אל. [117] ביצע במקום ניתוח על כל מערכת לולאת הריסוס של טיפה אחת בודדת. הלחץ החלקי של פחמן דו חמצני בתוך כור הריסוס נשמר קבוע בעוד כמות קבועה (נפח) של תמיסת NaOH נשמרת בלולאה סגורה עבור ספיגת תרסיס מתמשכת של CO_2. זה מומחש על ידי הסכמה באיור 6.32. לכן, המודל של התהליך צריך להיות על בסיס הנפח הכולל של מחזור נוזל (VL).



איור 6.32: איור של מערכת לולאת לולאות הריסוס [117].

נתון שטח הפנים הכולל (כפי) הזמין להעברת מסה בתוך מגדל הריסוס

על יְדֵי:

(משוואה 6.20)

קוטר הטיפות הממוצע של Sauter (d32), זמן טיסה ממוצע של הטיפות (tflight) וקצב הזרימה הנפחי של הנוזל במחזור ( ) נמדד על ידי Dimiccoli et. אל. [117] להיות 136 × 10-6 מ', 0.483 שניות ו-690.1 × 10-5 מ'/ש בהתאמה. ×10-3 3

ניתן לחשב שטח פנים ליחידת נפח של נוזל:

(משוואה 6.21)

עצירת הנפח (β) היא הנפח הכולל של טיפות מעופפות בתוך מגדל הריסוס ב
בכל זמן ליחידת נפח של מגדל ההתזה. נפח מגדל הריסוס בשימוש Dimiccoli et. אל. [117] הוא
0.054 מ"ק, כך ניתן לחשב את עיכוב הנוזל:

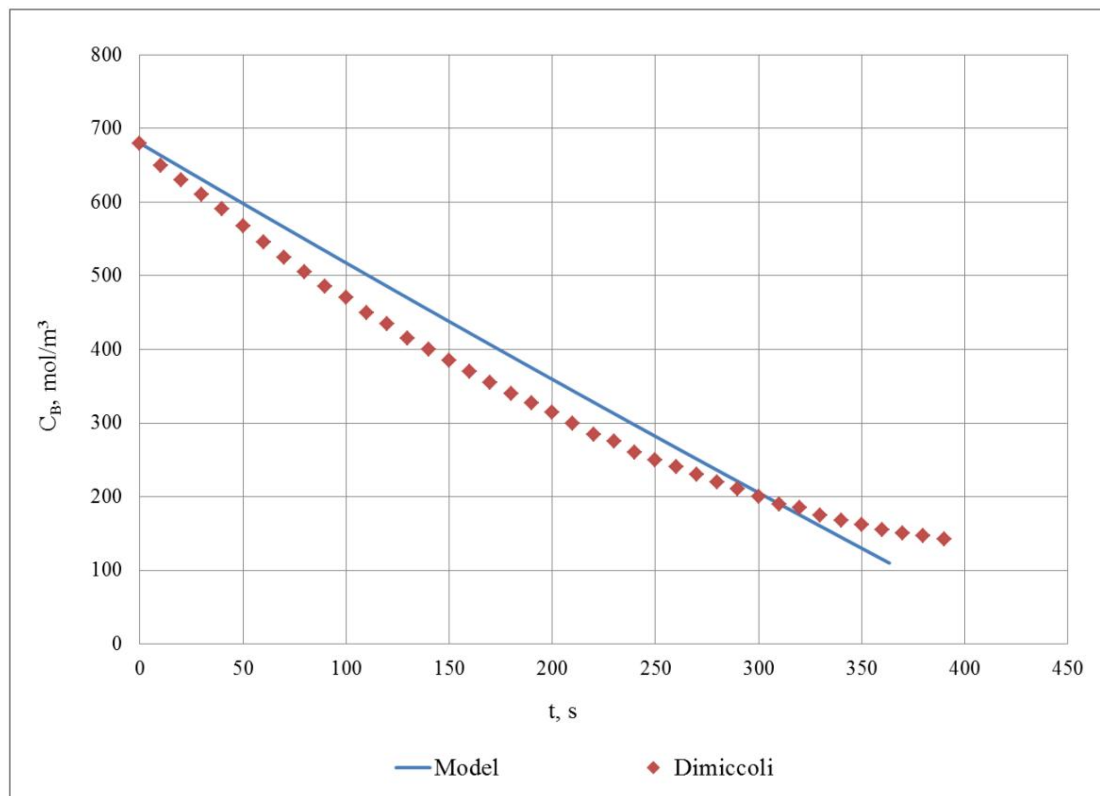
(משוואה 6.22)

ריכוז שיווי המשקל של CO_2 בתמיסת NaOH קשור למסיסות של
CO_2 במים טהורים. המסיסות של CO_2 במים ב-46oC ולחץ אטמוספרי היא 15.9 מול/מ"ק [137].
קשר זה ניתן על ידי: [135, 138]

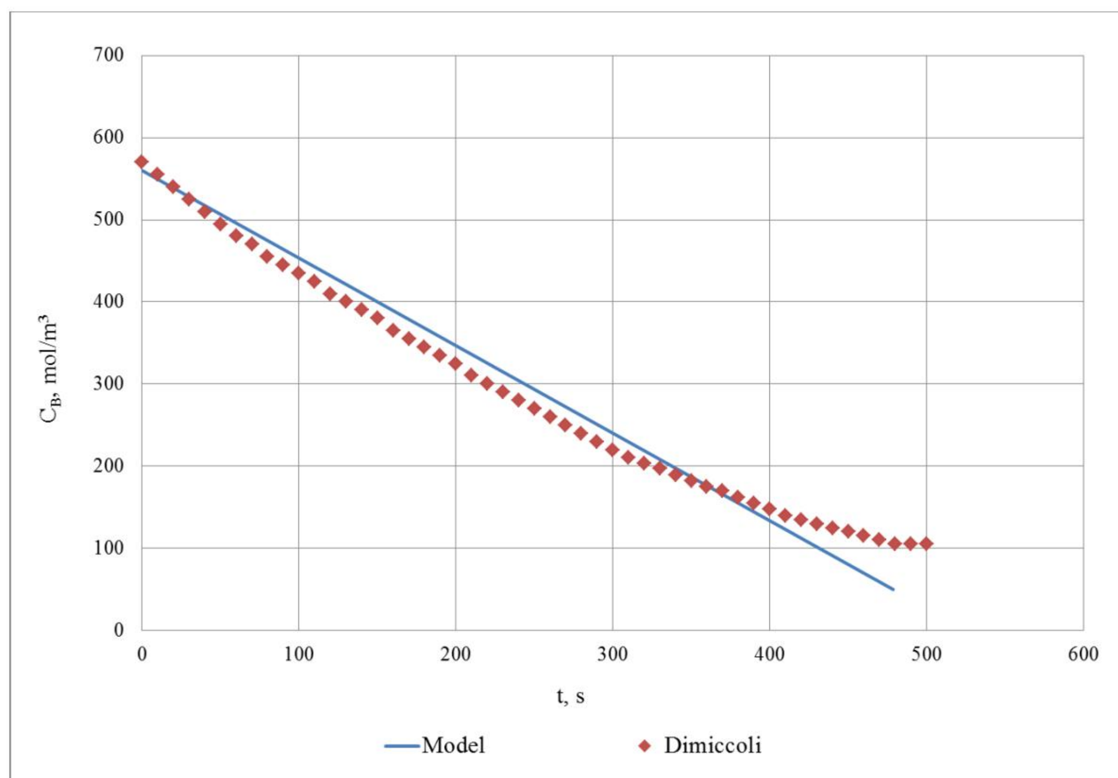
(משוואה 6.23)

דימיקולי et. אל. [117] ביצע מספר ריצות של ספיגת CO_2 עם תמיסות NaOH
במגדל הריסוס, אך רק תוצאות של שלושה מהם דווחו. התנאים של שלושת אלה
ריצות מוצגות בטבלה C1 (נספח ג'). טבלה C2 מסכמת את הערכים המחושבים של
פרמטרים חשובים (משוואות 6.17, 6.18 ומשוואות 6.20 עד 6.23) כדי לאפשר את
דוגמנות של Dimiccoli et. תהליך [117] של אל. באמצעות משוואה 6.19.

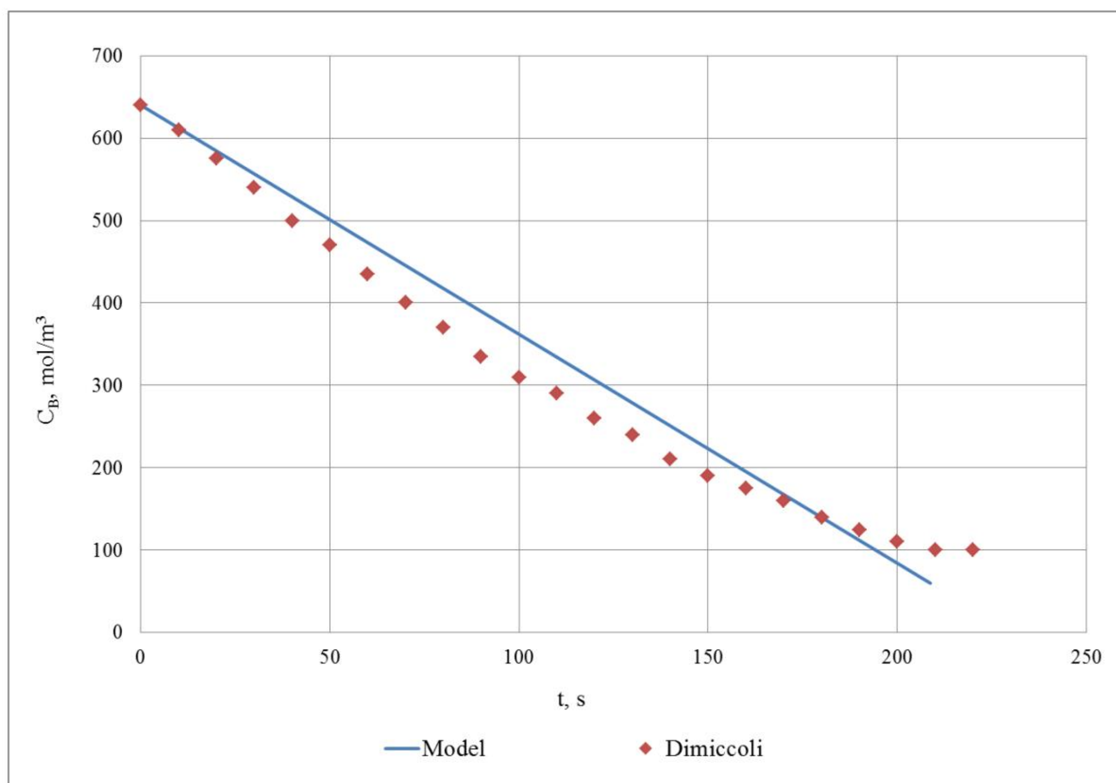
איורים 6.33 עד 6.35 מציגים את עלילות הריכוז של מינים -OH בשלב הנוזלי
(CB) לעומת זמן כפי שנמדד על ידי Dimiccoli et. אל. [117], וכפי שחושב באמצעות המודל של
משוואה 6.19.



איור :6.33סימולציה של ספיגת CO2עם NaOH מימי; PA = 24318 Pa, CB0 = 713מול/מ"ק



איור :6.34סימולציה של ספיגת CO2עם NaOH מימי; PA = 28371 Pa, CB0 = 588מול/מ"ק



איור 6.35: סימולציה של ספיגת CO_2 עם $NaOH$ מימי; PA = 27358 Pa, CB0 = 719 מול/מ"ק

איורים 6.33 עד 6.35 מראים התאמה טובה בין משוואה 6.19 עם מדידות ניסיוניות. הסטייה הקלה מהדמיית מודל מניסוי המדידות נובעות מכך שזמן טיסה ממוצע של טיפות משמש להדמיית מודל. כְּמוֹ לטיפות נוזל כאלה מניחים שיש להם מהירות שטחית קבועה לאורך של המגדל (נתיב טיסה יחיד ואנכי). במציאות, טיפות נוזליות יוצאות מתוך פיית ריסוס הוא מאיץ ומאט לאורך מגדל הריסוס וייתכן שלא לנוע אנכית. זה משפיע על חישוב מספר ריינולדס וכתוצאה מכך על kL. על ידי נטילת חשבון על נתיב הטיפות השונות ושינוי מהירות הירידה כפונקציה של זמן הטיסה באמצעות שילוב של משוואות דיפרנציאליות, Dimiccoli et. אל. [117] מסוגל לדגמן את שלהם תוצאות ניסוי טוב. עם זאת, משוואה 6.19 סיפקה הערכה מספקת של תהליך הספיגה הכימית כפי שמוצג באיורים 6.33 עד 6.35.

בזאת, מוצג שמשוואה 6.19 (שהיא גרסה שונה של ההווה דגם משוואה 4.14) יכול לשמש עבור כל תהליך ספיגה כימי אחר באמצעות תרסיס מלבד תגובת ההסתרה בין גז-נוזל של Behzadi ו-Farid [1, 2].

6.5.3 השוואה לתהליך של ספיגה כימית של פחמן דו חמצני באמצעות עמוד קיר רטוב [19].

Yoon et. אל. [133] השתמש בעמוד קיר רטוב כדי לקבוע את קבוע קצב התגובה של פחמן דו חמצני (CO_2) עם תמיסת אמין מימית 2- אמינו-2-מתיל-3.1-פרופאנדיול או (AMPD) על ידי מדידת קצב הספיגה הכימית של CO_2. לעמוד הקיר הרטוב יש שטח פנים מחושב של 70.3 סמ"ר 2 ועובי שכבת נוזל של כ-0.1 מ"מ. העבודה הזו היא נבחר לאמת את המודל הנוכחי בגלל הספיגה הכימית של CO_2 למימי AMPD כרוכה גם בתגובת שלב נוזלי מסדר שני כמו השלב הנוזלי תגובת טרנסיפיקציה בין טריגליצרידים (שמן) ומתנול. בנוסף, הדמיה הספיגה הכימית של CO_2 לתוך AMPD מימית בעמודת קיר רטוב מאמתת גם היא התחולה של הדגם הנוכחי למגעי גז-נוזל אחרים מלבד התרסיס כור

לצורך הדמיית מודל, מגיב השלב הנוזלי: AMPD מימי הוא מוגדר כמגיב 'B' בעוד CO_2 הוא מגיב גזי 'A'. השלב הנוזלי מסדר שני התגובה בין CO_2 לבין אמין מימי (AMPD) מיוצגת על ידי משוואה 6.24.



$$CO_2 + R\text{-}NH_2 + H_2O \longrightarrow R\text{-}NH_3 + HCO_3^- \qquad (6.24\ \text{משוואה})$$

תנאי הניסוי, מדידת פרמטרי מערכת חשובים וקינטיקה תוצאות חישוב נתונים של Yoon et. אל. [133] מסוכם בטבלה ג3. הדיווח קבועי קצב התגובה בטבלה C3 הם פסאודו-מסדר ראשון ($k_{pseudo} = k_1C_{B0}$). הערך של k_{pseudo} מוערך בהנחה של תגובת שלב נוזלי פסאודו-ראשון מהירה של משוואה 6.24 עקב הריכוז הגדול מאוד של AMPD (C_{B0}) ביחס ל- CO_2 שנספג. ב- בהקשר של איור 4.3, הם שוקלים מקרה D שבו התהליך הכולל נשלט בהעברה המונית בלבד. כדי לקבל את קבוע קצב התגובה מסדר שני (k_1), מגרש של k_{pseudo} מול C_{B0} נוצר. שיפוע העלילה נותן את קבוע קצב התגובה של הסדר השני - (k_1) הפרמטר לעניין.

טבלה 6.18 היא סיכום של קבוע קצב התגובה מסדר שני (k_1) המתקבל על ידי Yoon et. אל. [133] לתגובה בין CO_2 ל-DPMA בטמפרטורות שונות. נמצא כי אנרגיית ההפעלה היא 38.3 קילו-ג'יי/מול וקבוע Arrhenius הוא 1.54×10^6 [133].

טבלה 6.18: קבועי קצב תגובה מסדר שני (k_1) לתגובה של CO_2 עם AMPD כ
דווח על ידי Yoon et. אל. [133]

T (K)	k_1 (m^3/מול.s)
303	0.382
313	0.665
323	0.977

יש לשנות את המודל הנוכחי של משוואה 4.14 ליישום מתאים ל-
המקרה של Yoon et. אל. [133]. הסיבה לכך היא שמשוואה 4.14 נגזרת על ידי אינטגרציה של משוואה
4.9 בהתבסס על ההנחות המפורטות בסעיף 4.3.1, הספציפיות למקרה של
תגובת טרנסיפיקציה של גז-נוזל. לכן, להדמיית עבודתו של Yoon et.
אל. [133], נעשה שימוש בביטוי הקצב הכללי המקורי של משוואה 4.9 (ששוכתב להלן).
במקום זאת

(משוואה 4.9)

השטח של ספיגת CO_2 (NA) כפי שנמדד על ידי Yoon et. אל. [133] מתמצה ב
טבלה ג3. יש לציין כי הונחה תגובה מהירה של שלב נוזלי, ובכך
ניתן לבטא שטף אפקטיבי של ספיגה בצורות המוצגות במשוואה 6.25. באחר
שלים, משוואה 4.9 Yoon et. אל. [133] קיבל את המונח
מכיוון ש- k_1 נתפס כגדול לאין ערוך (תגובה פסאודו-מהירה מסדר ראשון, מקרה D ב
איור 4.3). עם זאת, טבלה 6.18 מראה כי k_1 הוא מספר סופי.

(משוואה 6.25)

לפיכך, משוואה 4.9 משמשת למודל של התהליך במקום זאת. זה מסודר מחדש עבור
חישוב של k_1 באמצעות שטף ספיגת CO_2 (NA) כפי שנמדד על ידי Yoon et. אל. [133]:

(משוואה 6.26)

טבלה C3מדווחת על הערכים עבור NA, PA, HA -ו CB0, כפי שנמדדו על ידי Yoon et. אל.

[133]יש לקבוע את שטח הממשק לנפח של נוזל (a) -ו kLלפני ש-1k יכול

יחושב באמצעות משוואה 6.26. מניחים את ההתנגדות להעברת מסה בצד הגז

זניח .[133]

מקדם העברת המסה של הסרט הנוזלי (kL)בתוך נוזל למינרי דק ונע

ניתן לחשב סרט באמצעות תיאוריית החדירה של :[139] Higbie

(משוואה 6.27)

מקדם הדיפוזיה של CO2ב-DPMA מימי (DA)מדווח בטבלה C3.ה

המונח "t"הוא זמן מגע גז-נוזל וניתן על ידי:

(משוואה 6.28)

מהירות הסרט הנוזל (U)אינה מדווחת על ידי Yoon et. אל. [133]אולם זאת

ניתן להסיק מקצב הזרימה הנפחי ( )ועובי (h = 1.0 מ"מ) של הסרט הנוזל

והקוטר החיצוני של הקיר הרטוב (dw = 2.54 ס"מ):

(משוואה 6.29)

כעת ניתן לקבוע את שטח הממשק ליחידת נפח של נוזל (א).

החלפת משוואות 6.28ו-92.6 כדי להשיג:

(משוואה 6.30)

טבלה C4בנספח ג' היא סיכום עבור הערכים המחושבים של kL, U, t, aו

לבסוף RA–ו- kpseudoלפי משוואות 6.27עד 6.30. יש לציין כי ה

שטח הממשק המחושב עבור עמוד קיר רטוב נמצא קטן בהרבה מאשר עבור

כור ריסוס או כור הטיפות של עבודה זו, אשר צפוי.

למטרות אימות, הערכים של kL שנקבעו על ידי משוואה 6.27 מושווים לאלה שהושגו על ידי Yoon et. אל. [133] באמצעות משוואה 6.25. ממשוואה 6.25, kL יכול להיות מחושב כפי שמוצג במשוואה 6.31.

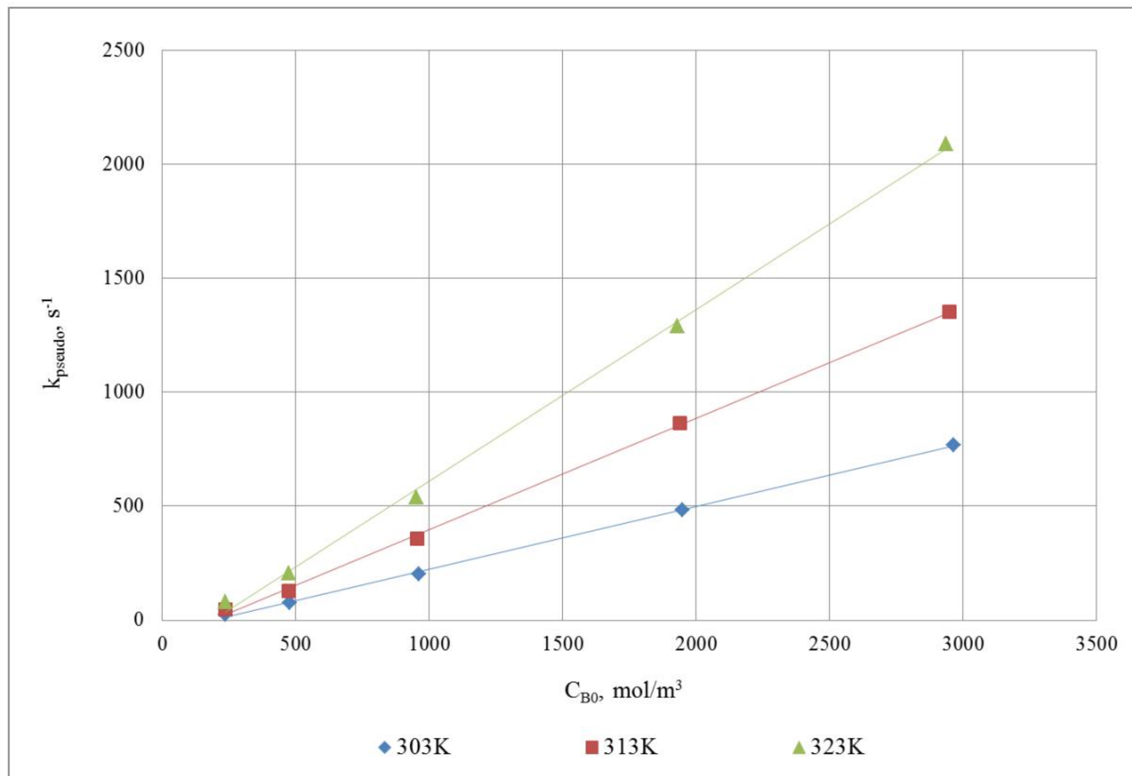
(משוואה 6.31)

טבלה 6.19 היא רשימת הערכים של kL כפי שחושבה באמצעות משוואה 6.27 ו-13.6 בהתאמה לשם השוואה. על פי טבלה 6.19, ערכי kL החזויים על ידי תורת החדירה של Higbie [139] תואמת היטב את אלה שהתקבלו מהנתונים של יון et. אל. [133]. לכן, השימוש בתיאוריית החדירה של Higbie (משוואה 6.27) לנוזל העברת מסה שלב בעמוד קיר רטוב מוצדקת.

טבלה 6.19: ערכי kL כפי שנמדדו על ידי Yoon et. אל. [133] בהשוואה ל חיזוי של תיאוריית החדירה של Higbie [139].

T (oC)					kL [illegible] Higbie [illegible]
29.85	96200				1.09 [illegible]
29.85	96200			1.14 × 10-4	1.07 × [illegible]
29.85	96200			1.09 × 10-4	1.00 × [illegible]
29.85	96200			9.96 × 10-5	8.50 × [illegible]
29.85	96200			8.67× 10-5	7.08 × [illegible]
39.85	93650			1.23 × 10-4	1.20 × [illegible]
39.85	93650			1.20 × 10-4	1.17 × [illegible]
39.85	93650			1.16 × 10-4	1.09 × [illegible]
39.85	93650			1.05 × 10-4	9.43 × [illegible]
39.85	93650			9.51 × 10-5	7.95 × [illegible]
49.85	90,000			1.26 × 10-4	1.30 × [illegible]
49.85	90,000			1.24 × 10-4	1.26 × [illegible]
49.85	90,000			1.23 × 10-4	1.19 × [illegible]
49.85	90,000			1.13 × 10-4	1.03 × [illegible]
49.85	90,000			1.03 × 10-4	8.83 × [illegible]

איור 6.36הוא העלילה של kpseudo המתקבלת באמצעות משוואה 6.26לעומת CB0. המדרונות מהחלקות הליניאריות תואמות לקבוע קצב התגובה מסדר שני k1 בשונה טמפרטורות.

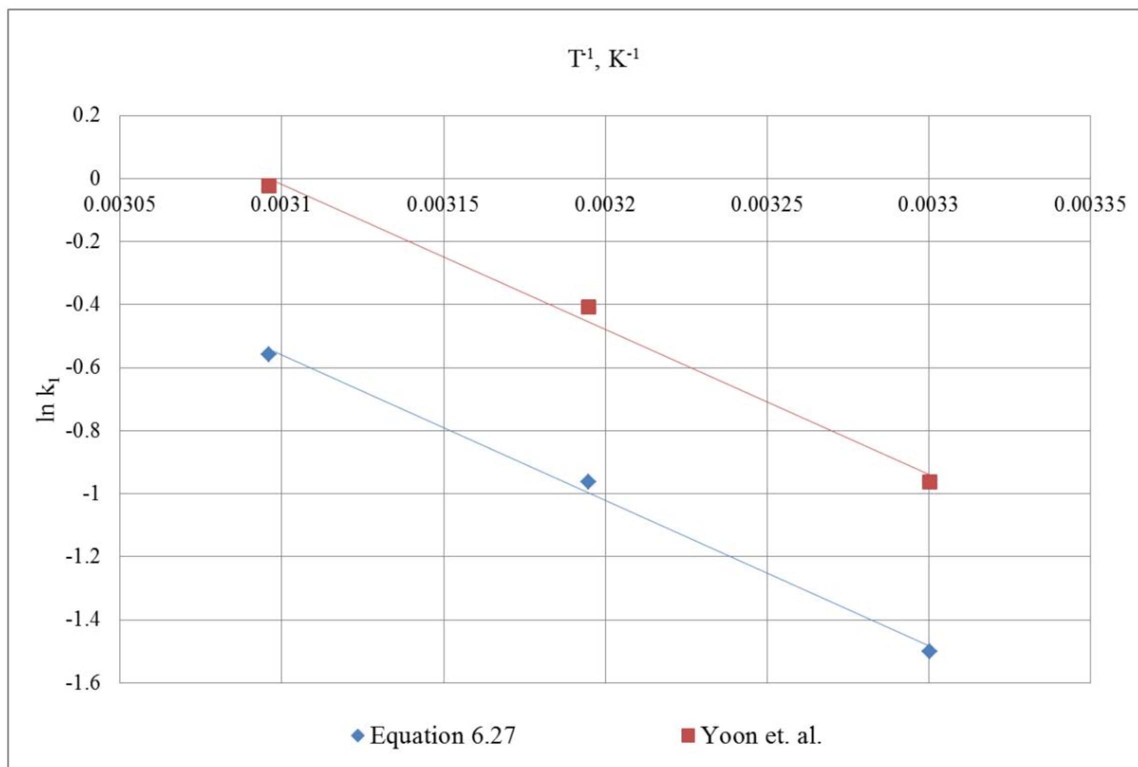


איור :6.36עלילה של kpseudo לעומת CB0 בטמפרטורות שונות כפי שחושבו באמצעות משוואה 6.26

טבלה 6.20מסכמת את הערכים המחושבים של k1באמצעות משוואה .6.26אלו הם משמש ליצירת חלקת Arrhenius(איור 6.37) כדי להשיג את אנרגיית ההפעלה ו קבוע .Arrhenius

טבלה :6.20קבועי קצב תגובה מסדר שני (k1)לתגובה של CO2 עם AMPD מחושב לפי משוואה .6.26

		T (K) m3 .s)/מול)k
	0.223	303
	0.382	313
	0.572	323



איור 6.37: עלילת Arrhenius עבור ערכי k1 שהתקבלו ממשוואה 6.26 ו- Yoon et. אל. [133]

הערכים של k1 החזויים באמצעות משוואה 6.26 (טבלה 6.20) נמוכים מאלה דווח על ידי Yoon et. אל. [133] (לוח 6.18). עם זאת, אנרגיית ההפעלה (Ea) מחושבת ב-4.83 kJ/mol שזה קרוב מאוד ל-Youn et. אל. של 38.3 [133] קילו ג'ל/מול. קבוע Arrhenius מחושב להיות 9.41 × 105 גם קרוב מאוד בהשוואה למדווח Yoon et. אל"ס [133] , 1.54 × 106. הערכים הנמוכים יותר של k1 שהתקבלו בטבלה 6.20 צפויים כמו כעת הקליטה התהליך נחשב כתורם הן על ידי העברת מסה והן על ידי קינטיקה של תגובה לעומת זאת להעברה המונית בלבד על ידי Yoon et. אל. [133]. קשר זה או השוואה בין ה ניתן להמחיש את הערכים שהושגו בטבלאות 6.18 ו-6.20 באמצעות משוואה 6.32:

(משוואה 6.32)

6.6 הגבלת הדגם

היישום של משוואה 4.14 עבור עבודת הדוגמנות של סעיף 6.5 מניח זאת התכונות הפיזיקליות של טיפת הנוזל, כלומר צפיפות וצמיגות נשארות קבועות. במציאות עם זאת, התכונות הפיזיקליות של הטיפות עשויות להשתנות ככל שהמגיבים הופכים ל

מוצרים בעלי תכונות פיזיקליות שונות. שונות כזו בתכונות פיזיקליות יש
השפעה ישירה על hO-ıRe, WeL ובסופו של דבר על מקדם העברת מסת הסרט הנוזלי .kL
במקרה של טרנסיפיקציה של גז-נוזל, שינוי הצפיפות והצמיגות של
טריגליצרידים כפי שהוא הופך לאסטרים מתיל אינו זניח.

בנוסף, מספר הנחות ניתוח ומקורות לטעויות ניסוי שהן
בלתי נמנע במהלך גזירת ותיקוף המודל אולי תרם
אי ודאויות בביצועי המודל. דוגמאות למקורות שגיאה אלה החלים על
העבודה בתזה זו כוללת את ההנחה של התנהגות גז אידיאלית של אדי מתנול,
הנחה של צפיפות קבועה של שמן סויה, דגימת טיפות ישירות מ
תמונות צילומיות למדידות קוטר, והתאמה גרועה יחסית של המונו-ו
עקומות כיול כרומטוגרפיית גז טריגליצרידים (איורים .A2 ו-A4).

לבסוף, בשל המגבלה של כור הטיפות המשמש בעבודה זו, המודל של
ניתן לאמת משוואה 4.14 רק בניסוי עבור זמני תגובה של 0.0567 - 0.0274
שניות, כלומר שלבים ראשוניים של תגובות ההסתרה בין גז-נוזל. לכן, ה
יישום המודל תקף רק לזמן שהייה קצר מאוד של טיפות.

6.7סיכום

סעיף 6.2 הראה כיצד המדידות של קצב הזרימה הנפחי של סילון הנוזל ו
ניתן לתאם את המהירות עם טמפרטורת שמן הסויה ולחץ הנסיעה. המהירות
של סילון הסויה ולאחר מכן גדלי הטיפות תלויים רק בשמן הסויה
לחץ נהיגה. לאחר מכן, מספרי ריינולדס, ובר ואוהנסורגה של המטוסים הם
נחוש פרמטרים חסרי מימד אלה שימושיים מאוד בסיווג המשטר של ה
התפרקות סילון בעבודה זו. סילוני שמן הסויה מסווגים כלמינריים ומתפרקים ב
המשטר הראשון המושרה ברוח לפי טבלה 6.1 ומשוואות 3.10 עד 3.13. לפיכך, ה
מתאם שפותח עבור העברת מסה נוזלית לטיפות נופלות בסעיף 4.4
(משוואה 4.41) ישים לעבודה זו.

נצפה גם ההתפרקות בפועל של סילון שמן הסויה בתנאים שונים
באמצעות צילום במהירות גבוהה (איורים A1 - A12 בנספח א'). מאלה
צילומים, טיפות שמן הסויה המיוצרות אינן מפוזרות חד. זה מסכים עם

ממצאי ספרות קודמים כפי שהומחשו באיור .6.6נעשה שימוש בצילומים המהירים
כדי למדוד את קוטר הטיפות ישירות. מדידות אלה משמשות לקביעת
קוטר ממוצע של Sauter (d32) של הטיפות (משוואה 6.3) ומדווח בטבלה .6.2 הגז-
לאחר מכן נקבע אזור ממשק נוזלי (א) הזמין להעברת המונים בכור הטיפות
באמצעות משוואה 6.4 ומסוכמת בטבלה .6.3 ה- "d32" ו-"a" מתקבלים ישירות
ישים לניתוח בסעיף 6.3.

סעיף 6.3 מציג תוצאות מתגובות transesterification-הגז-נוזל שבוצעו
לצאת עם ההגדרה של איור .5.1 תגובות גז-נוזל טרנסיפיקציה מתבצעות עם
מתנול (סעיף 6.3.1 ו-2.3.6) ו-1-פרופנול (סעיף 6.3.3) כמגיב הגזי.
עם מתנול כמגיב הגזי, החישובים של המרות שמן סויה (XB) ב-0.5
עומסי זרזים של גרם/ליטר ו-5.2 גרם/ליטר מדווחים בטבלאות 6.4 ו-5.6 בהתאמה. ה- XB
הערכים נמוכים מאוד בגלל זמן השהייה הקצר מאוד של הטיפות בתוך כור הטיפות
(0.02 - 0.06 שניות).

מחקר הקינטיקה בסעיף 6.3.2 חשף כי ההעברה של גז-נוזל
תגובה בין טיפות שמן 500 - 400 (מיקרומטר בקוטר) ומתנול שייכת לגז-נוזל
סכימה של מקרה G כאשר 0.02 < MH < 2.0, ומקרה H כאשר MH < 0.02 (איור 4.3ה).
מקדם השיפור הוא 1.0 וקבוע (טבלה 6.6). כתוצאה מכך, המודל של המשוואה
ניתן לצמצם עוד יותר את 4.14 למשוואה .6.5 לפי [44] Levenspiel פירוש הדבר
תגובת ההאסטריפיקציה איטית מספיק כדי שמתנול גז יתפזר לכל האזור
טיפת שמן תוך כדי תגובה, אך עמידות הסרט הנוזל עדיין קיימת (מקרה G). ככזה, הגז-
תגובת טרנספורמציה נוזלית בין טיפות שמן סויה ואדי מתנול היא
מושפע הן ממונחי העברת המסה והן ממונחי קינטיקה של התגובה של משוואה .6.5 זה כמו
מדווח בטבלה .6.8 טבלה 6.8 מראה גם כי תרומות ההעברה ההמונית ו
מונחי קינטיקה של תגובה משתנים עם MH. למעשה, MT% עולה עם עליית MH.
כאשר נלקח בחשבון מקרה H, מונח ההתנגדות להעברת מסה של משוואה 6.5 מוזנח,
ובכך להשתמש ביעילות במשוואה .6.6 על ידי כך, שגיאות בסדר גודל של 10% צריכות להיות
צפוי, כפי שמוצג בטבלה 6.8.

בנוסף, קבועי קצב התגובה אם "נכון" או "נראה לעין", מתקבלים בכך
העבודה גבוהה מאלה שדווחו בספרות בכל הטמפרטורות. זה מוכיח כי על ידי
באמצעות סידור גז-נוזל, מתגברים על התנגדות העברת המסה ותגובה גבוהה יותר
ניתן להשיג שיעורים. בנוסף, קבועי קצב התגובה "האמיתיים" גבוהים יותר במהותם

מאשר קבועי קצב תגובה "לכאורה" (k"1)הכוללים השפעות העברת מסה. זאת מראה שהעברת מסה מביאה השפעות שליליות לקצב התגובה הכולל כפי שנמצא על ידי חוקרים קודמים על תגובת ההאסטריפיקציה של נוזל-נוזל.

תגובות גז-נוזל טרנסיפיקציה מבוצעות גם באמצעות 1-propanol בתור מגיב גזי, בטעינת זרז של 5.0גרם/ליטר. נמצא כי גז-נוזל טרנסיפיקציה תגובות באמצעות 1-propanolכפי שבוצעו בתזה זו מתאימות לתיאור של מקרה G (איור 4.3) גם כן. לכן, משוואה 6.5 ישימה וגם העברת מסה ותגובה הקינטיקה תורמת לתהליך הגז-נוזל הכולל, כפי שקורה למתנוליזה. המרת הטריגליצרידים (XB)שדווחה עבור המגיב -1פרופנול (טבלה 6.9) הם גבוה משמעותית מאלה שדווחו בטבלה 6.4 עבור מתנול (באמצעות זרז של 5.0גרם/ליטר טְעִינָה). עם זאת, טבלה 6.13 מראה כי k1 עבור פרופנוליזה קטן יותר מאשר מתנוליזה בטווח הטמפרטורות המוצג. זה תואם את העובדה ש-1-פרופנול הוא פחות קוטבי ותגובתי בהשוואה למתנול במהלך ההתקפה הנוקלאופילית של אטומי קרבוניל כדי להתרחש טרנס-אסטריפיקציה. עם זאת, הכמות הגדולה יותר של -1פרופנול הקיימת ב- אזור התגובה בגלל מסיסותו הגבוהה יותר בשמן הביא לקצב תגובה אפקטיבי גבוה יותר מאשר מתנול. תצפית זו מצביעה על ההשפעה החזקה של מסיסות המגיב הגזי ב המגיב הנוזלי (CAi)(שיווי משקל גז-נוזל) על הטרנסיפיקציה הכוללת של גז-נוזל תַהֲלִיך.

סעיף 6.4 מציג את תוצאות הסימולציה של משוואה 4.14 כדי להדגים את השפעת טמפרטורה, גודל טיפות שמן, טעינת זרז ואלכוהול (מגיב גזי) מסיסות בתהליך ההאסטרי הכולל של גז-נוזל. בשל העובדה שהגז- תגובת טרנסאסטריפיקציה נוזלית נשלטת בעיקר על ידי קינטיקה של תגובה, התגובה לטמפרטורה יש השפעה משמעותית על התהליך הכולל. גודל טיפת השמן מראה חלק השפעות ניכרות על התהליך הכולל רק כאשר התהליך עובר להיות העברה המונית נשלט במקום. טבלה 6.15 מסכמת את גודל הטיפות הקריטי בתגובה מסוימת טמפרטורות כאשר התהליך הכולל עובר מלהיות מבוקרת קינטיקה של תגובה להוויה העברת המונים נשלטת. מסיסות האלכוהול משפיעה ישירות על קצב התגובה הכולל טמפרטורת התגובה כן, אם כי מתונה יותר.

סעיף 6.5 משתמש בנתוני ספרות קיימים כדי לאמת את הביצועים של ההווה מודל של משוואה 4.14. המודל הנוכחי מורחב לתנאי כור הריסוס של בהצדי [2]בסעיף 6.5.1. במילים אחרות, רגילים לערכי k1שהתקבלו בעבודה זו

חזה את הנתונים של בהזדי ופאריד .[1]תוצאות הסימולציה מושוות לאחר מכן ל-
דווחו מדידות ניסוי של המרת שמן (XB)כפונקציה של זמן .(t)ה
המודל הנוכחי חזה שיעורי המרת נפט גבוהים מאלה שדווחו על ידי בהזדי
[2] ככל הנראה הדבר נובע מגודלו של כור הריסוס בקנה מידה פיילוט המשמש את בהזדי [2].
מה שאולי הוביל לשינויים בטמפרטורה לאורך רדיוס העמוד בנוסף ל
אורכו. קשה לקחת את ההשפעה הזו בחשבון בהדמיית המודל.

לאחר מכן, סעיף 6.5.2דן בשימוש במשוואה 6.19(שונה מהמודל
של משוואה (4.14למודל הספיגה הכימית של CO2לתוך NaOHמימי בתרסיס
כור לולאת מגדל .[117]משוואה 6.19מציגה תחזיות מספקות של ניסוי
למרות שמהירות שטחית ממוצעת וקבועה של טיפות נוזלים היא
הניח. במציאות, לטיפות הנוזל היוצאות מתוך פיית ריסוס יש מהירויות שונות ו
נתיבי טיסה. הסכמה בין תוצאות סימולציה ומדידות ניסיוניות ב
סעיף 6.5.2מראה שניתן להשתמש במשוואה 6.19למודל של ספיגה כימית אחרת
תהליכים באמצעות תרסיס אחר מאשר תגובת ההאסטריפיקציה של גז-נוזל.

הצורה הכללית של המודל הנוכחי (משוואה (4.9משמשת גם למודל של
נתוני ספיגה כימיים מאת .Yoon etאל. [133]בעמוד קיר רטוב וחזו את
קבוע קצב תגובה מסדר שני לתגובה של DPMA-וCO2. המודל הנוכחי הוא
שונה כדי להתאים לתנאים של Yoon et. al [133]וקצב התגובה מסדר שני
קבוע מחושב בהתאם. הערכים המתקבלים נמוכים מאלה שהתקבלו
.Yoon etאל. [133]זה מובן כמו .Yoon etאל שקל את מקרה D(איור 4.3)
שבו המונח קינטיקה של התגובה מוזנח, בעוד שמשוואה 4.9לא. ההבדל
מודגם על ידי משוואה .6.32עם זאת, מתקבלת הסכמה טובה לתגובה
אנרגיות הפעלה וקבוע .Arrheniusזה מראה שלמודל הנוכחי יש את
פוטנציאל ליישום על כל תגובות גז-נוזל ומגעים מלבד
תגובת טרנסיפיקציה וכור ריסוס.

7.מסקנות

תזה זו מונעת על ידי הצורך לשפר את הטכנולוגיה של ביו-דיזל ייצור במאמץ להגדיל את הפוטנציאל של שימוש ביודיזל כחלופה מציאותית לדלקי נפט. הבסיס למחקר של תזה זו הוא הגז-נוזל החדש תגובת טרנסיפיקציה שבוצעה בכור ריסוס על ידי [1] Behzadi ו-Farid אשר הפגין שיעורי תגובה מהירים במיוחד. תגובת גז-נוזל זו בולטת בקרב טכנולוגיות חדשניות אחרות לייצור ביו-דיזל כי זה נותן מענה למגבלות קשור להעברה המונית ולהחלמה של מגיב האלכוהול בו זמנית. בְּתוֹר כתוצאה מכך, הוא מראה פוטנציאל בהפחתת העלות של ייצור ביודיזל באמצעות שיפור שיעורי תגובה וחיסלו הוצאות שחזור אלכוהול.

לכן, המטרה העיקרית של מחקר זה היא לנתח ולדגמן את הקינטיקה של תגובת גז-נוזל זו בין טיפות שמן ואלכוהול אדים כדי לספק יותר יסוד הבנה לתהליך המהיר הזה. סעיפים 7.1 – 7.3 מסכמים את ההישגים של זה עבודה, ואחריה הממצאים העיקריים הנוגעים למחקר הקינטיקה בסעיפים 7.4 ו-5.7. לבסוף, סעיף 7.6 מציג כמה המלצות לעבודה עתידית.

7.1 המודל המתמטי

המודל המתמטי מתקבל מביטוי הקצב המתאר את התהליך של ספיגת גז ואחריה תגובה כימית שהוצגה על ידי Levenspiel [44]. מאז ה מטרת עבודת הגמר היא לנתח את הקינטיקה של תגובת ההסתרה בין גז-נוזל בכור ריסוס, הדגם מותאם אישית לתיאור ספיגת אדי האלכוהול לתוך טיפות בודדות של שמן ולאחריהן תגובת טרנסיפיקציה מסדר שני בין אלכוהול ושמן סויה בשלב הנוזלי.

המודל כפי שהוצג במשוואה 4.14 מכיל העברת מסה ותגובה נפרדות מונחי קינטיקה. זה מאפשר לחקור את התרומה של העברת המונים ותגובה קינטיקה לקראת התהליך הכולל, הכרחי לתכנון והליכי הרחבה. בנוסף, זה גם מאפשר בידוד וכימות של ההשפעה השלילית של מסה העברה לתגובת ההאסטריפיקציה. כפי שנדון בסעיף 2.5, השפעה שלילית כזו של

העברה המונית לתגובת ההאסטריפיקציה מוערכת בספרות אך לא בודדו או כומתו על ידי חוקרי ביו-דיזל קודמים.

7.2 העברה המונית לטיפות מעורבות היטב

טיפות השמן המעניינות בתזה זו הן אלו בקוטר של 200 - 100 מיקרומטר שנוצרו על ידי אטומיזציה בכור הריסוס של בהזאדי ופאריד [1] ואלה בקוטר 500 - 400 מיקרומטר הופק על ידי התפרקות מטוס ריילי בעבודה זו. ההתנגדות להעברת מסה בצד הגז במהלך תגובת ההאסטריפיקציה של גז-נוזל היא זניחה מכיוון שאדי אלכוהול טהורים הוא משמש כמגיב הגזי. מקדם העברת המסה של הסרט הנוזלי בתוך השמן הנופל הטיפה ניתנת על ידי מתאם הנגזר בתזה זו.

סקירת הספרות בסעיף 3.3 גילתה שהטיפות מעוררות עניין בתזה זו מעורבבים היטב מבפנים. המתאם של [3] Srinivasan ו-Aiken נמצא הכי הרבה ישים עבור העברה המונית לטיפות הנחשבות בתזה זו. עם זאת, זה גם כן נמצא פגום [4]. מתאם שונה נגזר בסעיף 4.4 בהתבסס על ה-Levitch [71] תורת שכבות הגבול ומוצגת כמשוואה 4.41. משוואה 4.41 משמשת ב משוואה 4.14 למודל של תגובת ההאסטריפיקציה בין גז-נוזל.

7.3 עיצוב ניסוי

מערכת הכור הטיפות בתזה זו נועדה להשיג: (i) היווצרות נפט טיפות דומות בתכונות הידרודינמיות לטיפות [1] של בהזדי ופאריד, ו-(ii) תנאים איזוטרמיים להתרחשות תגובות גז-נוזל. הפרידה של ריילי (הטבעית) של סילון נוזלי נבחר כשיטה ליצירת טיפות מכיוון שקל יותר להגיע אליו השוואה למנגנוני פירוק מבוקרים. טיפות שמן סויה של 500 – 400 מיקרומטר קוטר מיוצר על ידי העברת שמן סויה בלחץ בקוטר של 0.34 מ"מ פיית פתח. גם תנאים איזותרמיים מושגים ונשמרים בהצלחה במהלך ניסויים בשימוש בתנור חשמלי יעיל ובגודל כור מתאים. הטיפה מערכת הכור כפי שמוצג באיור 5.1 בנויה ומשמשת בהצלחה לביצוע גז-נוזל תגובות טרנסיפיקציה.

7.4קינטיקה של תגובת גז-נוזל טרנסיפיקציה

ההערכה של מודול הטה (MH)וגורם השיפור (E)גילתה כי תגובות טרנסיפיקציה של גז-נוזל שבוצעו בתזה זו (הן מתנוליזה והן propanolysis)שייכים לסכימת התגובה גז-נוזל של מקרה Gכאשר $0.02 < MH < 2.0$ ומקרה Hכאשר $MH < 0.02$(איור 4.3). עבור מקרה G,זה מצביע על כך שתגובת השלב הנוזלי הוא איטי מספיק כדי שהמגיב הגזי 'A'יתפזר דרך כל טיפת השמן בזמן שהוא מגיבים, אבל ההתנגדות להעברת המונים עדיין קיימת. במקרה H,התנגדות העברת המסה זה יכול להיחשב זניח וזה נראה כגורם לשגיאות בסדר גודל של 10%או פחות (טבלה 6.8).

למרות ש- MHמשתנה עם תנאי התגובה, גורם ההשבחה הוא כפי שחושב שימוש במשוואה 4.4נמצא $E = 1.0$ וקבוע עבור כל התנאים המיושמים בתזה זו. לפיכך, ניתן לצמצם עוד יותר את משוואה 4.14למשוואה 6.5;וגם ההעברה ההמונית וגם מונחי קינטיקה של תגובה חשובים ויש להתייחס אליהם בו זמנית. זה מעיד שהתגובה הכימית בשלב הנוזל לא משפרת את קצב העברת המסה מכיוון על פי הערכים MH,קצב העברת המסה גבוה מקצב התגובה בתוך טיפות. במילים אחרות, על ידי שימוש בסידור גז-נוזל, תגובת ההאסטריפיקציה היא כבר לא מפריע במידה רבה על ידי העברה המונית כפי שדווח על ידי חוקרים קודמים (סעיף 2.5).

הקינטיקה של תגובת ההסתרה בין גז-נוזל נחקרת על ידי חישוב קבועי קצב התגובה "האמיתיים" וה"נראה לעין" באמצעות המודל של משוואות 6.5ו-6.6 בהתאמה, אנרגיית ההפעלה וקבוע Arrheniusנקבעים על ידי אמצעים גרפיים. השוואה בין הערכים "האמיתיים" וה"לכאורה" מוכיחה כיצד ההשפעה השלילית של העברת מסה יכולה להכניס שגיאות למחקר הקינטיקה של ה תגובת טרנסיפיקציה. השוואה כזו אפשרה גם את כימות המסה הזו אפקט העברה שלא בוצע בספרות לחקר ביו-דיזל. ה קבועי קצב התגובה מדווחים בטבלה 6.7ו-11.6 עבור מתנול ו-1-פרופנול בתור מגיב גזי בהתאמה, בעוד אנרגיית ההפעלה וקבועי Arrheniusהם מדווח בטבלה 6.14.

טבלה 6.8ו-21.6 גם מראים שבעוד שהתנגדות העברת המסה אינה דומיננטית, אי אפשר להזניח את זה. לפיכך, טמפרטורת התגובה צפויה להיות משמעותית יותר

השפעה על הקינטיקה הכוללת של תגובת ההאסטריפיקציה בין גז-נוזל במקום טיפה
קוֹטֶר. לאחר מכן נעשה שימוש בסימולציה של המודל כדי להדגים את השפעות הטמפרטורה,
גודל טיפות, טעינת זרז ומסיסות מגיב גז על הגז-נוזל הכולל
תגובת טרנסיפיקציה. עבודת הדמיית המודל אישרה את ההשפעה הדומיננטית של
טמפרטורת התגובה, והגדיר את התנאים שבהם התהליך הכולל עובר להוויה
נשלט יותר על ידי העברת מסה מאשר קינטיקה של תגובה (טבלה 6.15.)

7.5אימות מודל

אימות המודל מתבצע על ידי הרחבת משוואה 4.14כדי לדמות את
תנאי כור הריסוס של בהזדי ופריד [1, 2].נמצא כי המודל מעריך יתר על המידה את
המרת שמן נמדדה על ידי בהזדי ופאריד [1, 2].הסיבה לכך היא שהמודל הנוכחי הוא
מכויל על סמך תנאים איזותרמיים בעוד שלכור הריסוס יש וריאציות של
טמפרטורה בשל גודלה הגדול יותר וחימום לא יעיל. מכיוון שטמפרטורת התגובה היא א
השפעה דומיננטית על טרנסיפיקציה של גז-נוזל, פערים כאלה בין
צפויות מדידות ניסוי וחיזוי מודל. בנוסף, הדגם של
משוואה 4.14הניחה שה- kLשחושב באמצעות משוואה 4.41הוא קבוע על פני
כל מהלך תגובת ההאסטריפיקציה. שינוי בצפיפות הטיפות והצמיגות
במהלך המרה של טריגליצרידים לאסטרים מתיל עשויים לתרום לשינוי ב- kL
אשר משוואה 4.41לא נלקחה בחשבון. יתר על כן, המודל של משוואה 4.14הוא
כייל באמצעות נתוני תגובה במהלך 0.0274 - 0.0567השניות הראשונות של זמן התגובה. כָּך
החיזוי של המודל ישים רק בשלבים הראשוניים של ההאסטריפיקציה
תגובה, כפי שניתן לראות באיורים 13.6-ו6.30.

המודל מורחב גם כדי לדמות את התנאים של שני נוזלי גז אחרים
תגובות שנמצאו בספרות. קיימת הסכמה סבירה בין התחזיות של ה
הצג מודל לתוצאות הניסוי שהתקבלו עבור: (i)ספיגת פחמן דו חמצני על ידי א
תמיסת נתרן הידרוקסיד בכור לולאה של מגדל ריסוס (מקרה Aשל איור 4.3ו-(ii)
ספיגת פחמן דו חמצני עם תמיסת אמין בעמוד קיר רטוב (מקרה Dבאיור
4.3).

7.6 המלצות

לסיכום, תזה זו התייחסה למטרותיה העיקריות: לנתח את הקינטיקה של תגובת ההאסטריפיקציה של גז-נוזל באמצעות מודל המתקבל מהיסודות של ספיגת גזים ואחריה תגובה כימית. עבודת הדוגמנות בתזה זו סופקה תובנות לגבי קינטיקה של תגובת טרנסיפיקציה גז-נוזל. חלק זה מציג כמה המלצות לעבודה עתידית בהתבסס על הממצאים העיקריים של עבודת גמר זו.

המודל המתמטי המשמש בעבודה זו אינו לוקח בחשבון ישירות את השפעת סוג הזרז המשמש בתגובת גז-נוזל. לכן, מחקר עתידי ל חקירת ההשפעה של סוגים שונים של זרזים כמו זרזים חומציים (H_2SO_4) תעזור שפר את הרבגוניות של הדגם. בנוסף, חקירת השפעת השימוש גדלי טיפות שונים על תגובת ההאסטריפיקציה של גז-נוזל יהיו גם מועילים. ב תזה זו, טיפות השמן מיוצרות על ידי התפרקות ריילי (טבעית) של סילון נוזלי עם אין שליטה על גדלי הטיפות המתקבלות. השימוש והביצועים של אלכוהול אחרים כמו אתנול ובוטנול במהלך תגובת ההאסטריפיקציה של גז-נוזל ראוי למחקר כמו ובכן אימות נוסף של המודל יכול להתבצע גם על ידי עבודה ניסיונית על אחרים סוגי תגובות גז-נוזל ומגעים.

לכור הטיפות הפשוט שתוכנן בתזה זו יש זמן שהייה נמוך מאוד טיפות. ככזה, לא ניתן לבחון את התהליך ככל שהוא מתקדם עם הזמן. לכן, מומלץ לבצע מחקר בנושא דומה אך באמצעות א כור טנק מעורבב. לכור המיכל המעורבל הזה יהיה נפח מוגדר (i) של נוזל ו-(ii) אזור מגע גז-נוזל. יש לחשוף את פני הנוזל לאספקה רציפה של אדי אלכוהול טהורים כדי לחסל את ההתנגדות בצד הגז. העברה מסה בצד הנוזלי ניתן לגוון את המקדם לפי מהירות הערבול של המערבל במהלך זמן החשיפה של הנוזל ניתן לתפעל אותו בקלות על ידי שליטה באספקת אדי האלכוהול למערכת. כָּזֶה החקירה צפויה לספק מידע נוסף שיחדד עוד יותר את מודל מתמטי.

כפי שהודגש בסעיף 7.5, יישום המודל של משוואה 4.14 מניח כי התכונות הפיזיקליות של טיפת הנוזל נשארות קבועות במהלך התגובה, וכן לפיכך ההנחה של קבוע k_L. עבודה עתידית לקביעת השינוי של k_L בתור

שינוי ההרכב של טיפות הנוזל ישפר מאוד את הרבגוניות של ההווה

דֶגֶם.

הפניות

1. ייצור ביודיזל באמצעות נוזל גז רציףBehzadi, S. and M. M. Farid,

reactor Bioresource Technology, 2009. 100(2): p. 683-689.

2. ייצור ביו-דיזל באמצעות כור ריסוס גז-נוזל רציף.Behzadi, S.,

הנדסת כימיה וחומרים)--אוניברסיטת אוקלנד, 2009. עמ'. ,xiv ,2009

214עלים.

3. חלופת דלק מציאותית למנועי דיזל. 2008, לונדון:Demirbas, A., Biodiesel:

ספרינגר. 208 ,xעמ'.

4. ביודיזל: גידול משק אנרגיה חדש. מהדורה 2. 2008, ווייט ריברPahl, G.,

צומת, Vt.: Chelsea Green Pub. Co. xxx, 368 p.

5. רויסטון, א', התחממות כדור הארץ. הגן על הפלנטה שלנו. 2008, אוקספורד: ספריית היינמן.

32עמ'.

6. סקירה סטטיסטית של BP על אנרגיה עולמית יוני 2012. 2012(יוני 2012): עמ'. 38 - 40.

7. Mittelbach, M. and C. Remschmidt, Biodiesel: the Comprehensive Manual. מהדורה שלישית.

2006, אוסטריה: M. Mittelbach. 332 עמ'.

8. Knothe, G., J. H. Van Gerpen, and J. Krahl, The biodiesel handbook. 2005,

Champaign, Il.: AOCS Press. ix, 302 עמ'.

9. מכון לחקר מזון ומדיניות חקלאית (FAPRI) 2008 ארה"ב והעולם

תחזית חקלאית. 2012; זמין בכתובת: www.fapri.iastate.edu.

10. Gomez, MEG, et al., Winterization of Waste Oil Cooking Methyl Ester to Improve

תכונות דלק בטמפרטורה קרה. FUEL81, 2002: p. 33-39.

11. שיפור הכלכלה של ייצור ביודיזל באמצעות שימוש נמוךHaas, MJ,

ערך ליפידים כחומר הזנה: סבון שמן צמחי. טכנולוגיית עיבוד דלק,

2005. 86(10): עמ'. 1087-1096.

Machine Translated by Google

12. סקירהBehzadi, S. and M. M. Farid, : בחינת השימוש בחומרי הזנה שונים עבור
ייצור ביודיזל. אסיה-פסיפיק כתב עת להנדסה כימית, 2007. 2(5): עמ'.
480-486.

13. השוואתDias, JM, MCM Alvim-Ferraz, ו-MF Almeida,
ביצועים של זרזים אלקליים הומוגניים שונים במהלך אסטריפיקציה של
פסולת ושמנים בתוליים והערכת איכות ביו-דיזל. דלק, 2008. 87(17-18): עמ'.
3572-3578.

14. ייצור וטכנולוגיה של ביו-דיזל: זריעה אAdholeya, A. and PK Dadhich,
שינוי 2008, ניו דלהי, הודו: מכון האנרגיה והמשאבים. xvii, 256 עמ'.

15. סקירה כללית על ההתקדמות האחרונהGanesan, D., A. Rajendran, and V. Thangavelu,
transesterification-בשל שמנים צמחיים לייצור ביודיזל באמצעות כימיקלים ו
ביו-זרזים. דעות חוזרות במדעי הסביבה וביוטכנולוגיה, 2009: עמ'. 1-28.

16. התקדמות ומגמות אחרונות בדלקים ביו-דיזל. המרת אנרגיה וDemirbas, A.,
הנהלה, 2009. 50(1): עמ'. 14-34.

17. Luxem, FJ, et al., הכנת אלקיל אסטר וביודיזל כרוכה במגע
מקור גליצרול ומקור שמן כולל חומצות שומן חופשיות או גליצרידים. מס' פטנט
US2005075509-A1; US7087771-B2. ע. 10.

18. אַרצוֹת הַבְּרִית. מחלקת אנרגיה. וניהול פרוגרסיבי (פירמה), ביודיזל. ה-12
סדרת אנרגיה מתחדשת של המאה. 2005, הר לורל, ניו ג'רזי: ניהול מתקדם.
17, 197 עמ'.

19. Kemp, W. H., ביודיזל: יסודות ומעבר לכך: מדריך מקיף לייצור
ושימוש לבית ולחווה. 2006, Tamworth, Ont.: Aztext Press. xii, 588 p.

20. da Silva, C., et al., ייצור מתמשך של ביו-דיזל סויה עם דחוס
אתנול בכור מיקרו-צינורות. טכנולוגיית עיבוד דלק.

21. Freedman, B., R. O. Butterfield, and E. H. Pryde, Transesterification kinetics of
1. Journal of the American Oil Chemists' Society, 1986. 63(10): p. 1375- שמן סויה
1380.

22. Feldman, D., D. Banu, and D. Hawes, אסטרים בעלי שרשרת נמוכה של חומצה סטארית כפאזה
לשנות חומרים לאחסון אנרגיה תרמית בבניינים. חומרי אנרגיה סולארית ו
תאים שמשיים, 1995. 36(3): עמ'. 311-322.

23. Bambase Jr, ME, et al., Kinetics of hydroxide-catalyzed metanolysis of crude
שמן חמניות לייצור אסטרים מתיל בדרגת דלק. כתב עת לכימיה
טכנולוגיה וביוטכנולוגיה, 2007. 82(3): עמ'. 273-280.

24. Dorado, MP, et al., פרמטרים קינטיים המשפיעים על הזרזים אלקליים
תהליך טרנסיפיקציה של שמן זית משומש. אנרגיה ודלקים, 2004. 18(5): עמ'. 1457-
1462.

25. Mittelbach, M. and B. Trathnigg, Kinetics of Alkaline Catalyzed Metanolysis of
Fett Wissenschaft Technologie/Fat Science Technology, 1990. 92(4): שמן חמניות.
ע. 145-148.

26. Taravus, S., H. Temur, and A. Yartasi, ייצור ביו-דיזל מזורז אלקלי מ
תערובות של שמן חמניות ושומן בקר. אנרגיה ודלקים, 2009. 23(8): עמ'. 4112-
4115.

27. מא, פ., ל.ד. קלמנטס, M.A. Hanna-והשפעת הערבוב על טרנסיפיקציה של
חלב בקר. Bioresource Technology, 1999. 69(3): p. 289-293.

28. מא, פ., ל.ד. קלמנטס, M.A. Hanna-וההשפעות של זרז, חומצות שומן חופשיות, ו
מים על טרנסיפיקציה של חלב בקר. עסקאות של האגודה האמריקאית של
מהנדסי חקלאות, 1998. 41(5): עמ'. 1261-1264.

29. Bikou, E., A. Louloudi, and N. Papayannakos, The effect of water on the
קינטיקה טרנסיפיקציה של שמן זרעי כותנה עם אתנול. הנדסה כימית ו
טכנולוגיה, 1999. 22(1): עמ'. 70-75.

30. Freedman, B., E. H. Pride, and T. L. Mounts, משתנים המשפיעים על התשואות של שומני
אסטרים משמנים צמחיים טרנספורציוניים. כתב העת של כימאי הנפט האמריקאיים
חברה, 1984. 61(10): עמ'. 1638-1643.

31. Lotero, E., et al., סינתזה של ביו-דיזל באמצעות קטליזה חומצית. תעשייה והנדסה
מחקר כימיה, 2005. 44(14): עמ'. 5353-5363.

32. Canakci, M. and J. Van Gerpen, ייצור ביודיזל באמצעות קטליזה חומצית. עסקאות
של האגודה האמריקאית למהנדסי חקלאות, 1999. 42(5): עמ'. 1203-1210.

33. Fjerbaek, L., K. V. Christensen, and B. Norddahl, סקירה של המצב הנוכחי של
ייצור ביודיזל באמצעות טרנסאסטריפיקציה אנזימטית. ביוטכנולוגיה ו
ביו-הנדסה, 2009. 102(5): עמ'. 1298-1315.

34. Leung, D.Y.C., X. Wu ו-Leung, M.K.H. סקירה על ייצור ביודיזל באמצעות
טרנסאסטריפיקציה מזורזת. אנרגיה יישומית, 2009.

35. D'Ippolito, S.A., et al., ניתוח של ביו-דיזל דו-שלבי, לא קטליטי, סופר-קריטי
תהליך ייצור עם התאוששות חום. אנרגיה ודלקים, 2007. 21(1): עמ'. 339-346.

36. Kusdiana, D. and S. Saka, קינטיקה של טרנסיפיקציה בשמן לפתית לביו-דיזל
דלק כפי שטופל במתנול סופר קריטי. דלק, 2001. 80(5): עמ'. 693-698.

37. Sun, PY, et al., סקירה על היישום של כורים ותהליך חדשניים
טכנולוגיות העצמה לייצור ביו-דיזל. Shiyou Xuebao, Shiyou
Jiagong/Acta Petrolei Sinica (מדור עיבוד נפט), 2008. 24(1): עמ'. 1-8.

38. Darnoko, D. and M. Cheryan, Kinetics of Transesterification שמן דקלים באצווה
כור. JAOCS, Journal of the American Oil Chemists' Society, 2000. 77(12): p.
1263-1267.

השוואה של שני תהליכים שונים לסינתזה ביודיזל על ידי39. Wang, Y., et al.,
בזבוז שמן בישול. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2006. 252(1-2): p.
107-112.

40. של שמן סויה. JAOCS,Noureddini, H. and D. Zhu, Kinetics of transesterification
Journal of the American Oil Chemists' Society, 1997. 74(11): p. 1457-1463.

היווצרות מהירה של אסטרים מתיל בטוהר גבוה מירקות41. Boocock, DGB, et al.,
שמנים JAOCS, Journal of the American Oil Chemists' Society, 1998. 75(9): p. 1167-
1172.

42. שמן חמניות בטמפרטורות נמוכות.Stamenković, OS, et al., Kinetics of metanolysis
עמ'. 1131-1140.Bioresource Technology, 2008. 99(5):

43. כתב עת לכימיהArrhenius. התפתחות משוואתLaidler, K. J.,
חינוך, 1984. 61(6): עמ'. 494.

44. הנדסת תגובה כימית. מהדורה שלישית. 1999, ניו יורק: ווילי. xvi,Levenspiel, O.,
668עמ'.

45. Tang, Z., L. Wang, and J. Yang, Transesterification of the crude Jatropha curcas L.
שמן מזורז על ידי מיקרו-HOaN במתנול סופר-קריטי ותת-קריטי. אֵירוֹפִּי
Journal of Lipid Science and Technology, 2007. 109(6): p. 585-590.

46. Diasakou, M., A. Louloudi, and N. Papayannakos, Kinetics of the non-catalytic
טרנסיפיקציה של שמן סויה. דלק, 1998. 77(12): עמ'. 1297-1302.

של שמן סויה עם ננו-OgM או לא ב47. Wang, L. and J. Yang, Transesterification
מתנול סופר-קריטי ותת-קריטי. דלק, 2007. 86(3): עמ'. 328-333.

של השמן הגולמי של לפתית עם NaOH ב48. Wang, L., et al., Transesterification
מתנול סופר-קריטי ותת-קריטי. טכנולוגיית עיבוד דלק, 2007. 88(5): עמ'.
477-481.

49. שמן דקלים באמצעות מתנול סופר קריטי.Song, E.-S., et al., Transesterification of RBD
The Journal of Supercritical Fluids, 2008. 44(3): p. 356-363.

50. שימוש בכור מחליף חום צלחות גלי עבורSantacesaria, E., et al.,
השגת ביו דיזל עם פרודוקטיביות גבוהה מאוד. אנרגיה ודלקים, 2009. 23(10): עמ'.
5206-5212.

51. NarvÃ¡ez, PC, F. J. SÃ¡nchez, and R. D. Godoy-Silva, Continuous metanolysis of
שמן דקלים באמצעות כור סרט נוזלי. JAOCS, Journal of the American Oil
אגודת הכימאים, 2009. 86(4): עמ'. 343-352.

52. הכנת זרימה רציפה של ביו-דיזל באמצעות מיקרוגלBarnard, T.M., et al.,
חימום אנרגיה ודלקים, 2007. 21(3): עמ'. 1777-1781.

53. Harvey, A.P., M.R. Mackley, and T. Seliger, Process intensification of biodiesel
ייצור באמצעות כור זרימה מתמשכת. כתב עת לכימיה
טכנולוגיה וביוטכנולוגיה, 2003. 78(2-3): עמ'. 338-341.

54. תהליך ייצור ביו-דיזל בזרימה מתמשכת באמצעות סיבובChen, YH, et al.,
מיטה ארוזה. Bioresource Technology, 2000. 101(2): p. 668-673.

55. Jachuck, R., G. Pherwani, and S. M. Gorton, Green Engineering: Continuous
ייצור ביודיזל באמצעות זרז אלקליין בתעלה צרה מועצמת
Reactor Journal of Environmental Monitoring, 2009. 11(3): p. 642-647.

56. הוא, BB, AP Singh ו-CJ תומפסון, כור חדשני בזרימה רציפה באמצעות
זיקוק תגובתי לייצור ביודיזל. עסקאות של ASABE, 2006.
49(1): עמ'. 107-112.

57. תהליך רציף מונע על-קולית לשמן צמחיStavarache, C., et al.,
transesterification Ultrasonics Sonochemistry, 2007. 14(4): p. 413-417.

58. ריילי, J.W.S., תורת הצליל. מהדורה 2. 1894, לונדון: מקמילן.

59. היווצרות טיפות על ידי חרירים והתפרקות של סילוני נוזלים. ז.Ohnesorge, W.,

מתמטיקה. מכ., :16(4) .1936עמ'. .355-358Angew.

60. פירוק סילון נוזל. נאס"א .TN, 1932(659)Haenlein, A.,

61. מתאם של נתונים ניסויים על התפוררות של סילוני נוזלים.Miesse, C.,

כימיה תעשייתית והנדסית, :47(9) .1955עמ'. .1690-1701

62. ומשטרי פירוק אחרים של סילון נוזלי. .1978Reitz, RD, Atomization

63. Tanasawa, Y. and S. Toyoda,מחקר על אטומיזציה של סילוני נוזל במהירות גבוהה.

Jpn. Soc. Mech. Eng., 1954. 20: p. 299. עָבָר.

64. מקארתי, MJ ו-NA Molloy,סקירה של יציבות סילוני נוזל והשפעה

של עיצוב זרבובית. כתב העת להנדסה כימית, :7(1) .1974עמ'. .1-20

65. Lefebvre, A.H., Atomization and Sprays. 1989:פאב חצי כדור. קורפ

66. Schweitzer, P.,מנגנון התפוררות של סילוני נוזלים. כתב עת לפיזיקה יישומית,

1937.ח(8): עמ'. .513-521

67. טיילר, .,Eחוסר יציבות של סילוני נוזלים. פיל. מג, :16(105) .1933עמ'. .504-518

68. Weber, C.,פירוק סילוני נוזלים. Z. Angewמתמטיקה. מכ., .1931יא(2): עמ'. -136

159.

69. Lin, SP ו-RD Reitz,היווצרות ירידה וריסוס מסילון נוזלי. סקירה שנתית

of Fluid Mechanics, 1998. 30(1):עמ'. .85-105

70. Erriguible, A., S. Vincent, and P. Subra-Paternault,חקירות מספריות של נוזל

התפרקות סילון בפחמן דו-חמצני בלחץ: תנאים של זרימה דו-פאזית פנימה

תהליך סופר-קריטי נגד ממס. The Journal of Supercritical Fluids, 2012. 63(0): p.

16-24.

71. Levich, V.G.,הידרודינמיקה פיזיקוכימית. סדרה בינלאומית של Prentice-Hallב

מדעי ההנדסה הפיזיקלית והכימית. :1962, Englewood Cliffs, NJ,

פרנטיס-הול. עמודים .29 - 34, 147 - 150, 689 - 697

72. :ניו יורק1978, טיפות וחלקיקים. Clift, R., J. R. Grace, and M. E. Weber, Bubbles,
עיתונות אקדמית. 380.
73. גארנר, F.H. ו-J.J. נתיב, העברה המונית לטיפות נוזלים תלויות בגז
זרם חלק ב': עבודה ניסיוני ותוצאות. עסקאות של המכון של
מהנדסים כימיים, כתב עת למחקר ועיצוב הנדסה כימית, 1959.
73א: עמ'. 162-172.
74. Gunn, R. and G.D. Kinzer, The Terminal of Load for Drop For Drops Water In
אוויר עומד. כתב עת למטאורולוגיה, :(4)6 .1949עמ'. 243-248.
75. AIChE Journal, 1960. העברה המונית בתוך טיפות. Johnson, A. E. and A. E. Hamielec,
6(1):עמ'. 145-149.
76. העברה המונית לטיפות שנוצרו על ידי הנשלט C. Aiken, R-ו Srinivasan, V.
התפרקות של סילון גלילי -ספיגה פיזית. מדע הנדסה כימית,
43(12): 1988עמ'. 3141-3150.
77. :ניו יורק2. 1997, מהדורה דיפוזיה: העברת מסה במערכות נוזלים. Cussler, E. L.,
הוצאת אוניברסיטת קיימברידג'. xviii, 580 עמ'.
78. AIChE Journal, ספיגת גזים לטיפות. Altwicker, ER ו-CE Lindhjem,
34(2): 1988עמ'. 329-332.
79. Danckwerts, P. V., Significance of Liquid-Film Coefficients in Absorption Gas.
כימיה תעשייתית והנדסית, :(6)43 .1951עמ'. 1460-1467.
80. העברה המונית ומחזור פנימי C. Sharer, P-ו Burkhart, L., P. W. Weathers,
ביצירת טיפות. AIChE Journal, 1976. 22(6): p. 1090-1096.
81. חקירת מנהרת רוח של הפנים Beard, VK-ו Pruppacher, HR
מחזור וצורת טיפות מים הנופלות במהירות סופנית באוויר. רִבעוֹן
Journal of the Royal Meteorological Society, 1970. 96(408): עמ'. 247-256.

82. ראסל, הספיגה של פחמן דו חמצני על ידי טיפות נוזל.AAW -וDixon, BE

כתב העת של האגודה לתעשייה הכימית, 1950. 69(9): עמ'. 284-288.

83. שימוש בסרטים נוזליים בחקר הספיגה שלDixon, BE ו-JEL Swallow,

gases by drops Journal of Applied Chemistry, 1954. 4(2): p. 86-93.

העברת מסה בפאזה נוזלית במגעי תרסיס. AIChERochelle, TG-ו84. Yeh, NK

כתב עת, 2003. 49(9): עמ'. 2363-2373.

85. ספיגת גז על ידי טיפות בודדות במהלך היווצרות.Groothuis, H. and H. Kramers,

מדע הנדסה כימית, 1955. 4(1): עמ'. 17-25.

86. העברת מסה בצורת טיפה. AIChE Journal, 1971.Heideger, .W-וRajan, S. M.

17(1): עמ'. 202-206.

87. המנגנון של מיצוי נוזל-נוזל על פניCoulson, J. and S. Skinner,

ממשקים נייחים ונעים: חלק I. העברה המונית לטיפות בודדות מפוזרות.

מדע הנדסה כימית, 1952. 1(5): עמ'. 197-211.

88. על התיאוריה של מיצוי מטיפות נופלות. הוחלKronig, R. and J. Brink,

מחקר מדעי, 1951. 2(1): עמ'. 142-154.

89. ספיגה על ידי דיפוזיה סימולטנית ותגובה כימית לתוךDanckwerts, PV,

חלקיקים בצורות שונות ולטיפות נופלות. עסקאות של פאראדיי

החברה, 1951. 47: עמ'. 1014-1023.

90. מסה והעברת חום מטיפות בנוזל-נוזלHandlos, A. E. and T. Baron,

extraction AIChE Journal, 1957. 3(1): p. 127-136.

91. העברה המונית מטיפות בהסעה כפויה. ברית.Pritchard, C. and S. Biswas,

Chem. Eng., 1967. 12: p. 879.

92. העברה המונית בין טיפה בודדת לשלב מתמשך.Ruckenstein, E.,

International Journal of Heat and Mass Transfer, 1967. 10(12): עמ'. 1785-1792.

93. אנג'לו, J.B., E.N. Lightfoot, ו-D.W. Howard, הכללה של החדירה
תיאוריה למתיחה של פני השטח: יישום ליצירת טיפות מתנודדות. AIChE
כתב עת, 1966. 12(4): עמ'. 751-760.

94. Meyer, M., M. Hendou, and M. Prevost, Simultaneous heat and mass transfer model
לעיצוב מגדל ריסוס: יישום על הסרת VOCs. מחשבים וכימיקלים
הנדסה, 1995. 19(SUPPL. 1): עמ'. 277-282.

95. Ranz, W. E. and W. R. Marshall, אידוי מטיפות. Chem. Eng. פרוגר., 1952.
48(3).

96. Kaji, R., Y. Hishinuma, and H. Kuroda, ספיגת SO2 על ידי טיפות מים. כתב עת של
הנדסה כימית של יפן, 1985. 18(2): עמ'. 169-172.

97. Altwicker, E.R. ו-E. Chapman, העברה המונית של גופרית דו חמצנית לטיפות נופלות: A
השוואה של נתוני ניסוי עם מודלים של ספיגה. סביבה אטמוספרית
(1967), 1981. 15(3): עמ'. 297-300.

98. הסו, סי-ת"א וש.-מ. שי, משוואה חצי אמפירית להעברת מסה בשלב נוזלי
מקדם לטיפות. AIChE Journal, 1993. 39(6): p. 1090-1092.

99. Santacesaria, E., M. Di Serio, and R. Tesser, גז-נוזל וגז-נוזל-מוצק
תגובות המבוצעות בכורי לולאה של מגדל ריסוס. תעשייה והנדסה
מחקר כימיה, 2005. 44(25): עמ'. 9461-9472.

100. Hoh, ST, MM Farid, and JJJ Chen, העברה המונית לטיפות שנוצרו על ידי
פירוק מבוקר של סילון גלילי -ספיגה פיזית. הנדסה כימית
מדע, 2012. 73(0): עמ'. 329-333.

101. Charpentier, J.-C., שיעורי העברת המונים בבולמי גז-נוזל וכורים, ב
התקדמות בהנדסה כימית. 1981, עיתונות אקדמית. ע. 1-133.

102. Gilliland, ER, RF Baddour ו-PLT Brian, ספיגת גז בליווי
תגובה כימית בשלב נוזלי. AIChE Journal, 1958. 4(2): עמ'. 223-230.

העברה המונית מלווה במתחם103. van Swaaij, WPM ו-GF Versteeg,

תגובות כימיות הפיכות במערכות גז-נוזל: סקירה כללית. כִּימִי

מדע ההנדסה, 1992. 47(13-14): עמ'. 3181-3195.

104. Wellek, RM, RJ Brunson, and FH Law, Enhancement Factors for Sliping Gas

עם תגובה כימית בלתי הפיכה מסדר שני. כתב העת הקנדי לכימיה

הנדסה, 1978. 56(2): עמ'. 181-186.

ספיגת גזים מלווה בתגובות כימיות מורכבות II -105. Onda, K., et al.,

תגובות כימיות רצופות. מדע הנדסה כימית, 1970. 25(5): עמ'. 761-

768.

ספיגת גזים עם שניים רצופים Varma, .A-ו106. Huang, DTJ, JJ Carberry,

סדר תגובות. AIChE Journal, 1980. 26(5): p. 832-839.

ספיגה על ידי דיפוזיה סימולטנית ותגובה כימית.107. Danckwerts, PV,

עסקאות של אגודת פאראדיי, 1950. 46: עמ'. 300-304.

108. Watada, H., A. E. Hamielec, and A. I. Johnson, A.A.I.

עם תגובה כימית בטיפות. כתב העת הקנדי להנדסה כימית,

1970. 48(3): עמ'. 255-261.

ספיגה עם תגובה כימית: פיתוח מערכת יחסים חדשה109. DeCoursey, WJ,

עבור דגם Danckwerts. מדע הנדסה כימית, 1974. 29(9): עמ'. 1867-1872.

תגובות הטרוגניות: ניתוח, דוגמאות,110. Doraiswamy, LK ו-MM Sharma,

ותכנון הכור. ניו יורק: ווילי, 1984.

111. Wilke, C.R. ו-P. Chang, Correlation of Diffusion coefficients in diluted solutions.

AIChE Journal, 1955. 1(2): עמ'. 264-270.

התכתבות. דיפוזיות נוזלים. צמיגות של גזים. תעשייתי &112. Scheibel, E. G.,

כימיה הנדסית, 1954. 46(9): עמ'. 2007-2008.

משוואות חזויות עבור דיפוזיה עצמית בנוזלים: שונה113. Dullien, FAL,

גישה AIChE Journal, 1972. 18(1): עמ'. 62-70.

עולם הפיזיקה. 1984, וולטון און תמז: נלסון. 504 עמ'.114. Avison, J.,

צמיגות של שמן צמחי115. Anand, K., A. Ranjan, and P. S. Mehta, Estimating the

דלקים ביודיזל. Energy & Fuels, 2009. 24(1): עמ'. 664-672.

קבוע חוק הנרי עבור אורגניות נדיפות נבחרות116. Poddar, TK ו-KK Sirkar,

תרכובות בשמנים רותחים גבוהים. Journal of Chemical & Engineering Data, 1996.

41(6): עמ'. 1329-1332.

117. Dimiccoli, A., M. Di Serio, and E. Santacesaria, Transfer Mass and Kinetics in Spray-

בולמי מגדל-לולאה וכורים. מחקר כימיה תעשייתית והנדסית,

2000. 39(11): עמ'. 4082-4093.

118. דייויס, JT ו-ST Ting, העברה המונית למטוסים סוערים. הנדסה כימית

מדע, 1967. 22(12): עמ'. 1539-1548.

119. Davies, JT, The Effects of Surface Films in Damping Eddies at a Free Surface of a

נוזל סוער. הליכים של החברה המלכותית של לונדון. סדרה א'.

מדעי המתמטיקה והפיזיקה, 1966. 290(1423): עמ'. 515-526.

תהליכי תחבורה ועקרונות תהליך ההפרדה (כולל120. Geankoplis, CJ,

פעולות היחידה). מהדורה רביעית. 2003, Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall PTR. xiii, 1026

ע.

121. Bird, R.B., W.E. סטיוארט, E.E. Lightfoot, ותופעות תחבורה. 1960, חדש

יורק,: ווילי. 780 עמ'.

122. Berthier, J. and P. Silberzan, Microfluidics for biotechnology. 2006, בוסטון: ארטק

בַּיִת. xvii, 345 עמ'.

123. Noureddini, H., B. Teoh, and L. Davis Clements, Densities of oils and fatty

חומצות. Journal of the American Oil Chemists' Society, 1992. 69(12): p. 1184-1188.

ההליכים של124. Debler, W. and D. Yu, The Break-Up of Lminar Liquid Jets.

החברה המלכותית של לונדון. סדרה א', מדעי המתמטיקה והפיזיקה, 1988.

107-119. .'עמ415(1848):

חיזוי תיאורטי של גדלים של טיפות שנוצרו ב125. Rutland, D. F. and G. J. Jameson,

התפרקות סילוני נימים. מדע הנדסה כימית, 1970. 25(11): עמ'. -1689

1698.

ניסויים על יציבות סילון נוזל. Journal of Fluid126. Goedde, E. F. and M. C. Yuen,

מכניקה, 1970. 40(03): עמ'. .495-511

ננו ומיקרו מדע, הנדסה, טכנולוגיה,127. Lee, E.R., generation Microdrop.

וסדרות רפואה. 2003, Boca Raton: CRC Press. 252 עמ'.

ניסויים על יציבות נימי של נוזל128. Donnelly, R. J. and W. Glaberson,

הליכים סילון של החברה המלכותית של לונדון. סדרה א', מתמטית ופיזית

מדעים, 1966: עמ'. .547-556

ייצור טיפות נוזל בגודל אחיד.129. Lindblad, NR ו-JM Schneider,

635-638. .'עמJournal of Scientific Instruments, 1965. 42(8):

מאפיינים בטמפרטורה נמוכה של אלקיל אסטרים של חלב ושומן.130. Foglia, T. A., et al.,

951-955. .'עמJAOCS, Journal of the American Oil Chemists' Society, 1997. 74(8):

מקדמי החלוקה של כמה אסטרים אצטט131. Kaneko, T., P. Wang, and A. Sato,

אלכוהול במים, בדם, בשמן זית וברקמות חולדות. תעסוקתי וסביבתי

רפואה, 1994. 51(1): עמ'. .68-72

קינטיקה של הנדסה כימית. עורך תלת מימדי. כימיקל מקגרו-היל132. Smith, J.M.,

סדרת הנדסה. 1981, ניו יורק: מקגרו-היל. xix, 676 עמ'.

קינטיקה של הסרת פחמן דו חמצני על ידי 2-אמינו-2-מימי133. Yoon, JH, et al.,

מתיל-3,1-פרופאנדיול. מדע הנדסה כימית, 2003. 58(23): עמ'. .5229-5237

משוואות לחישוב מהירות הקצה והגרירה134. Karamanev, D. G.,

של כדורים מוצקים ובועות גז. הנדסה כימיתCofficient

תקשורת, :(1)147 .1996עמ'. .75-84

1967: Elsevier. העברה המונית עם תגובה כימית.135. Astarita, G.,

1970: McGraw-Hill Book Co. תגובות גז-נוזל.136. Danckwerts, PV,

1950. מדריך מהנדסים כימיים. כתב עת לחינוך כימי,H, פרי,137.

:(9)27עמ'. .533

ספיגת CO_2 בסילונים ובסרטים נופלים138. Nijsing, R., R. Hendriksz, and H. Kramers,

של תמיסות אלקטרוליטים, עם ובלי תגובה כימית. הנדסה כימית

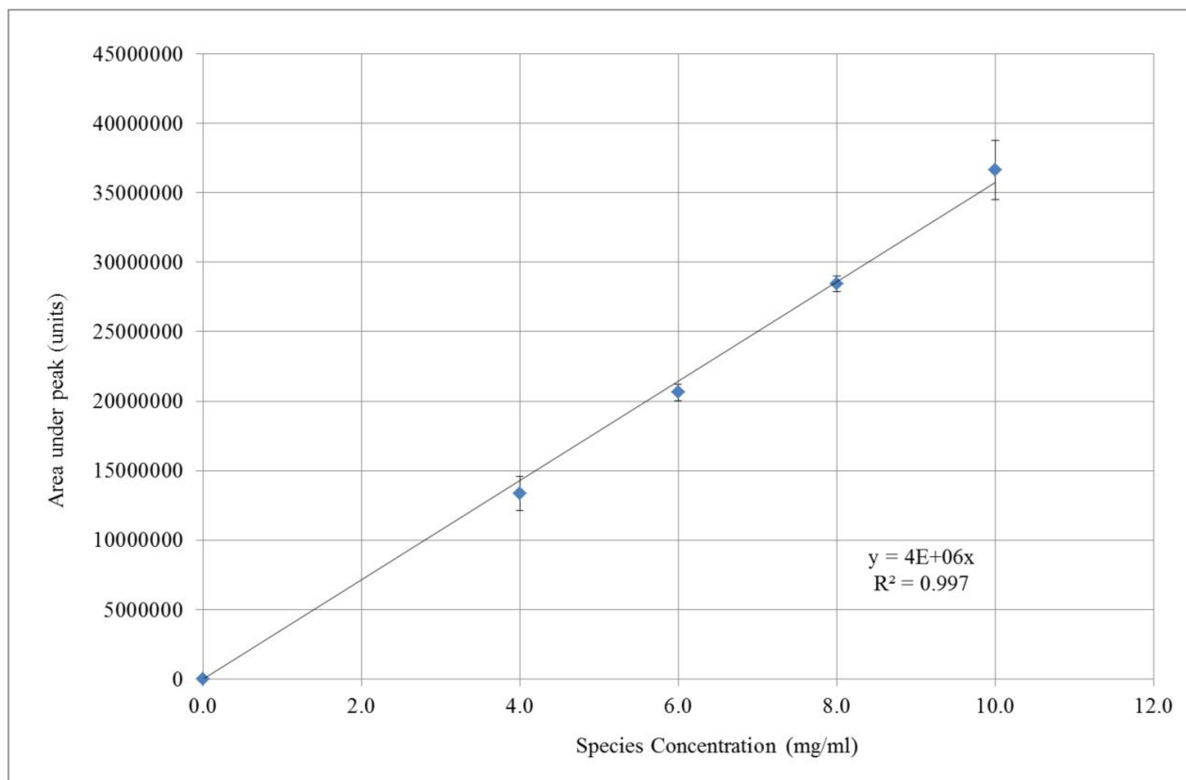
מדע, :(1)10 .1959עמ'. .88-104

קצב הספיגה של גז טהור לנוזל דומם במהלך תקופות קצרות139. Higbie, R.,

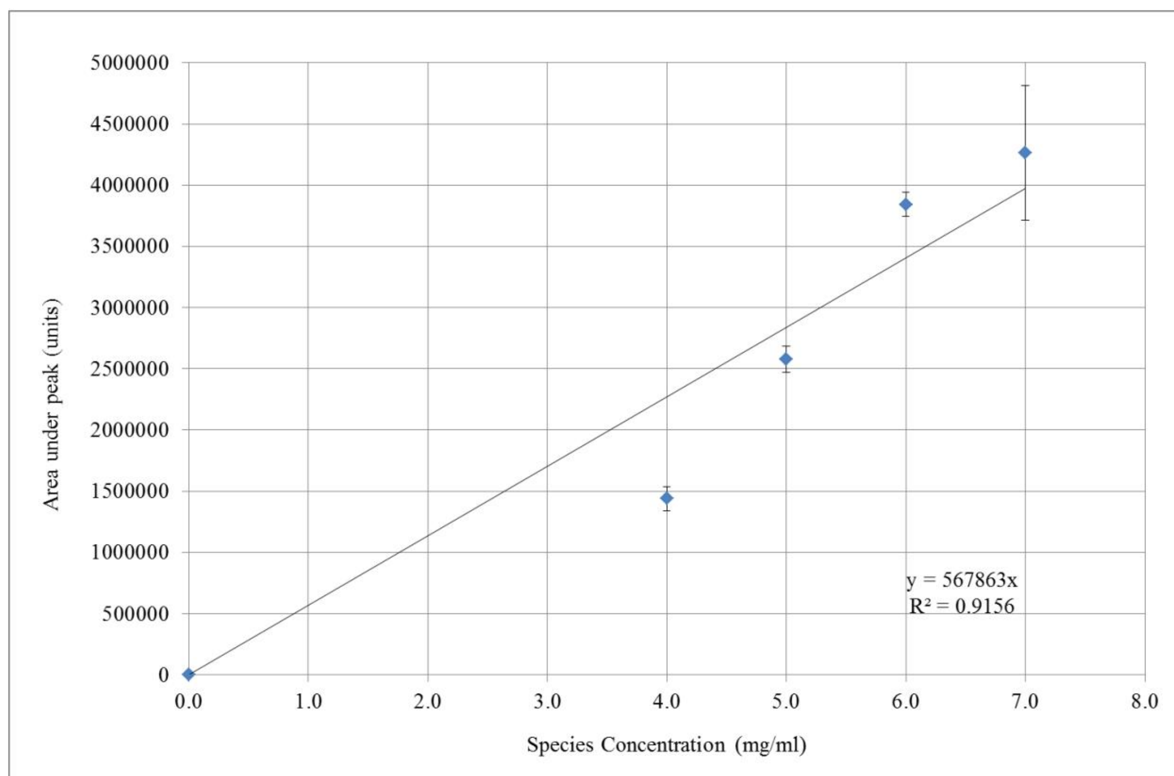
של חשיפה. :1935אוניברסיטת מישיגן.

נספחים

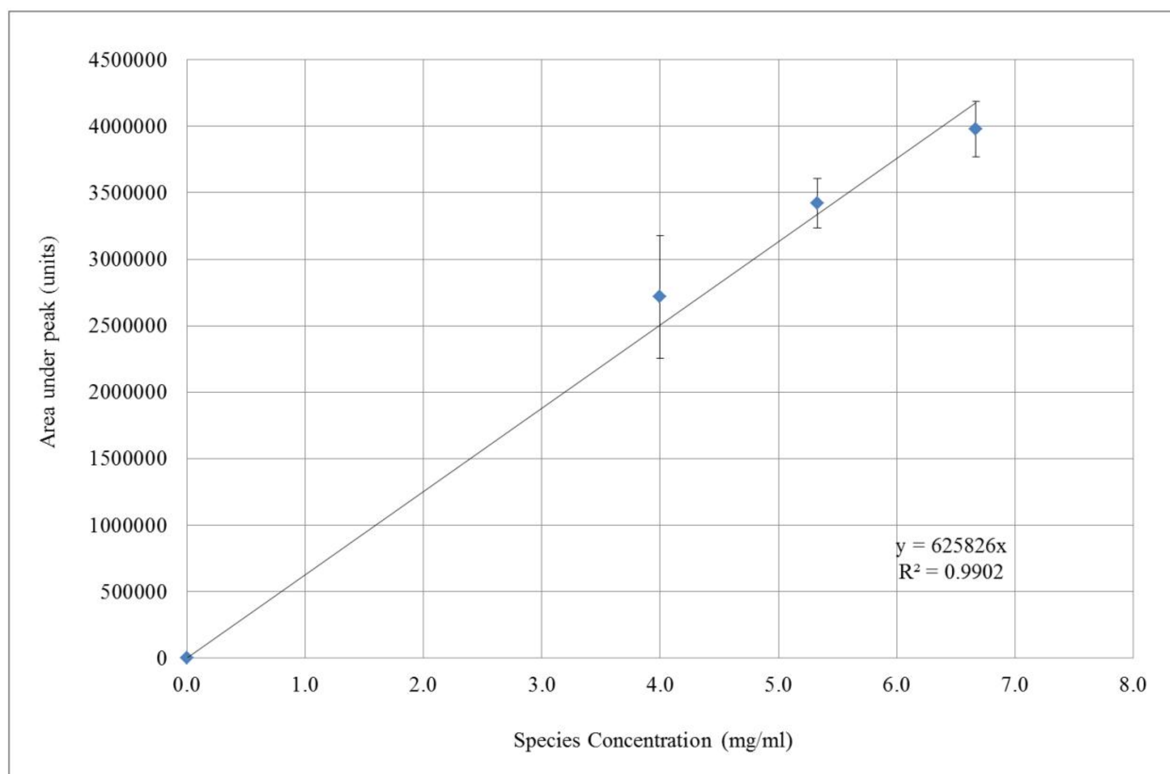
נספח א': עקומות כיול GC-FID



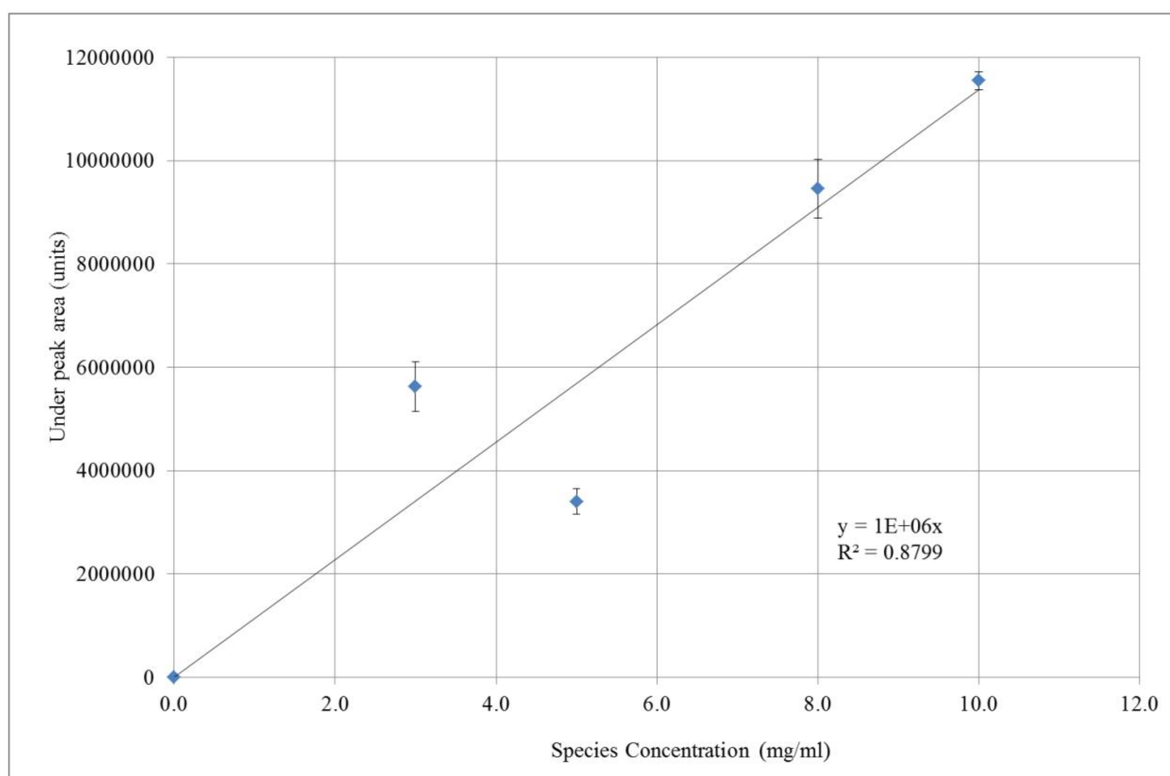
איור :A1עקומת כיול של ריכוז שטח עבור מתיל אולאט (מתיל אסטרים, ביודיזל)



איור :A2עקומת כיול שטח ריכוז עבור מונו-אולאט (מונוגליצריד)

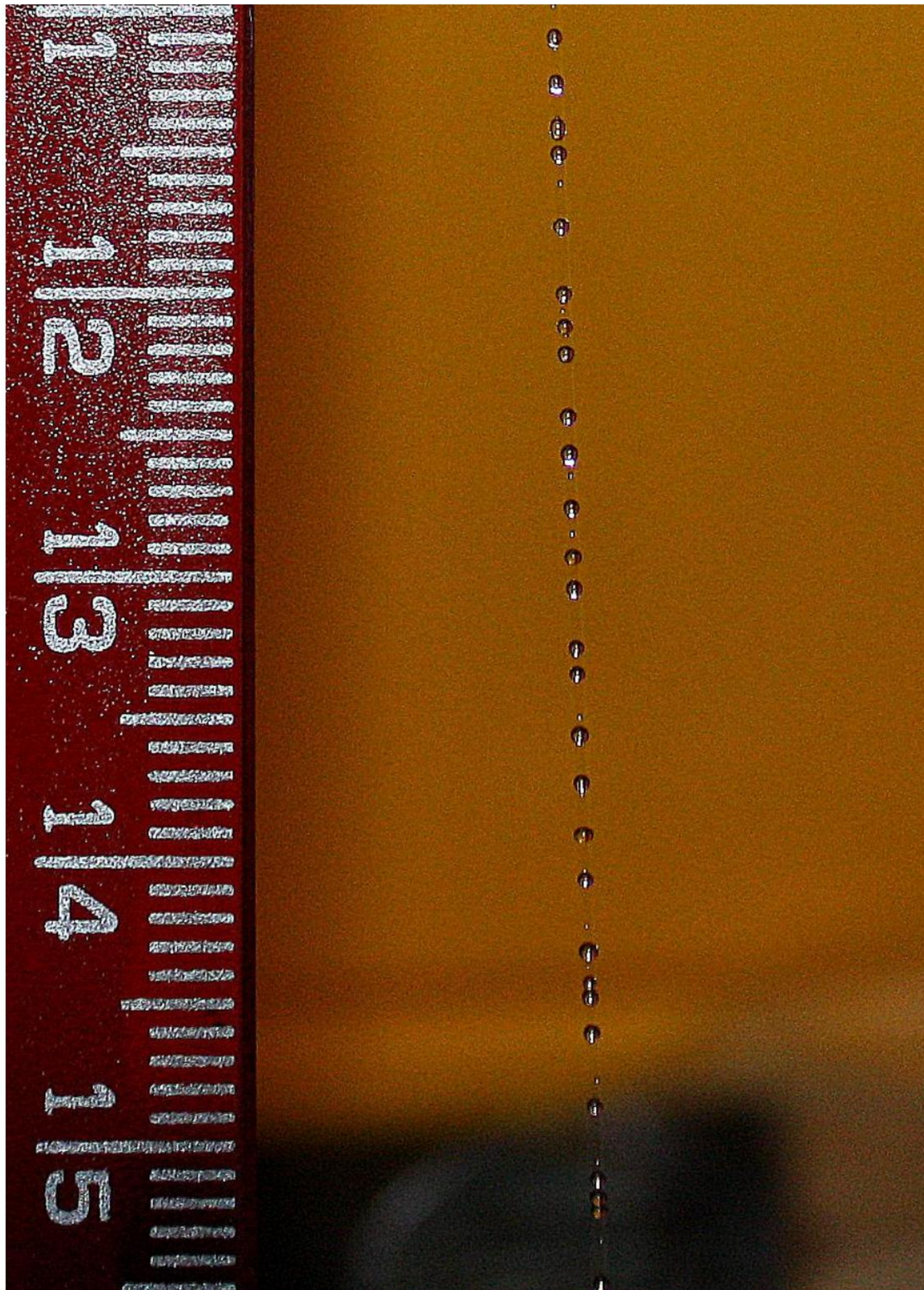


איור :A3עקומת כיול שטח ריכוז עבור די-אולין (דיגליצריד)

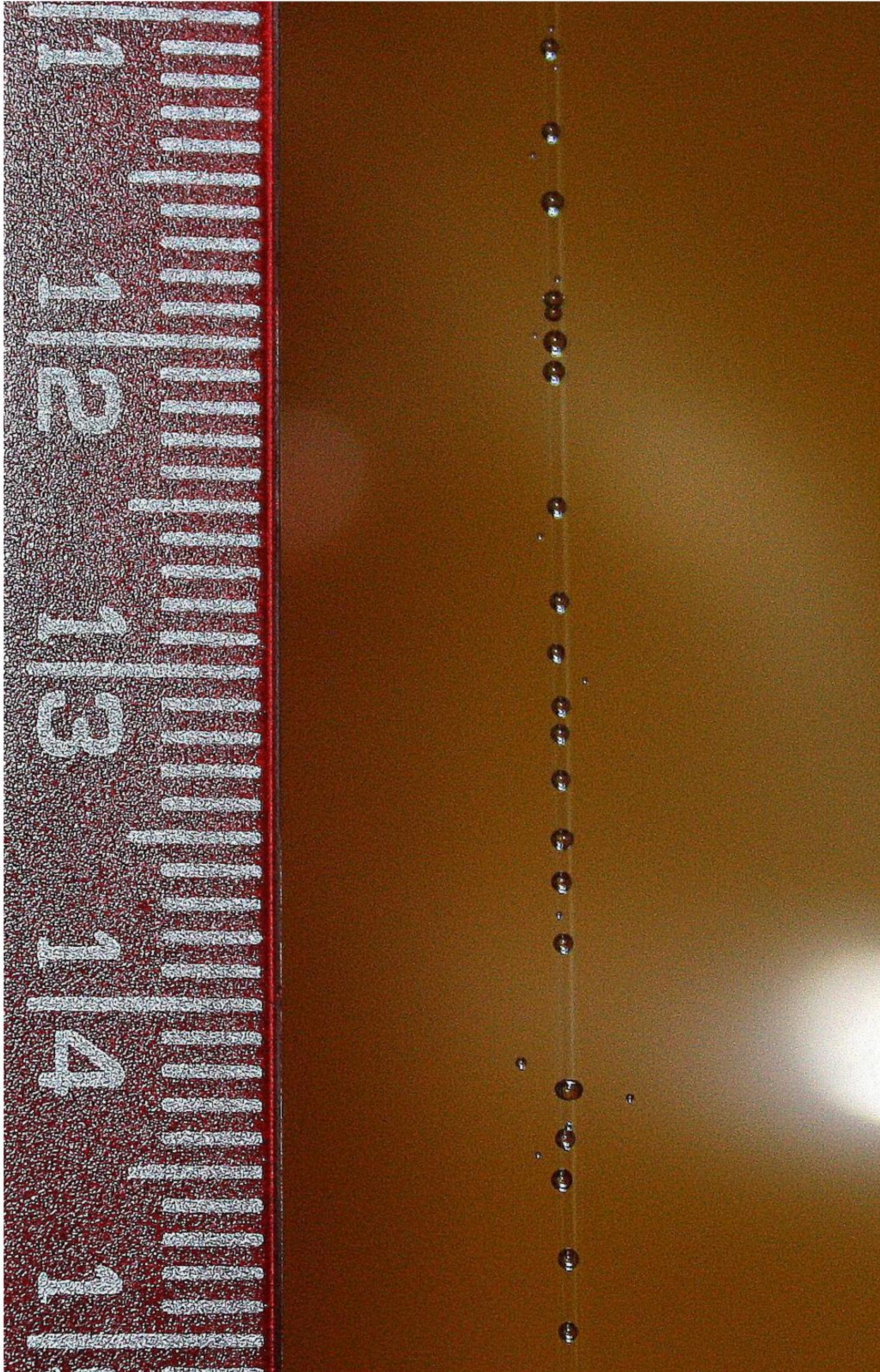


איור :A4עקומת כיול שטח ריכוז עבור טרי-אולאין (טריגליצריד)

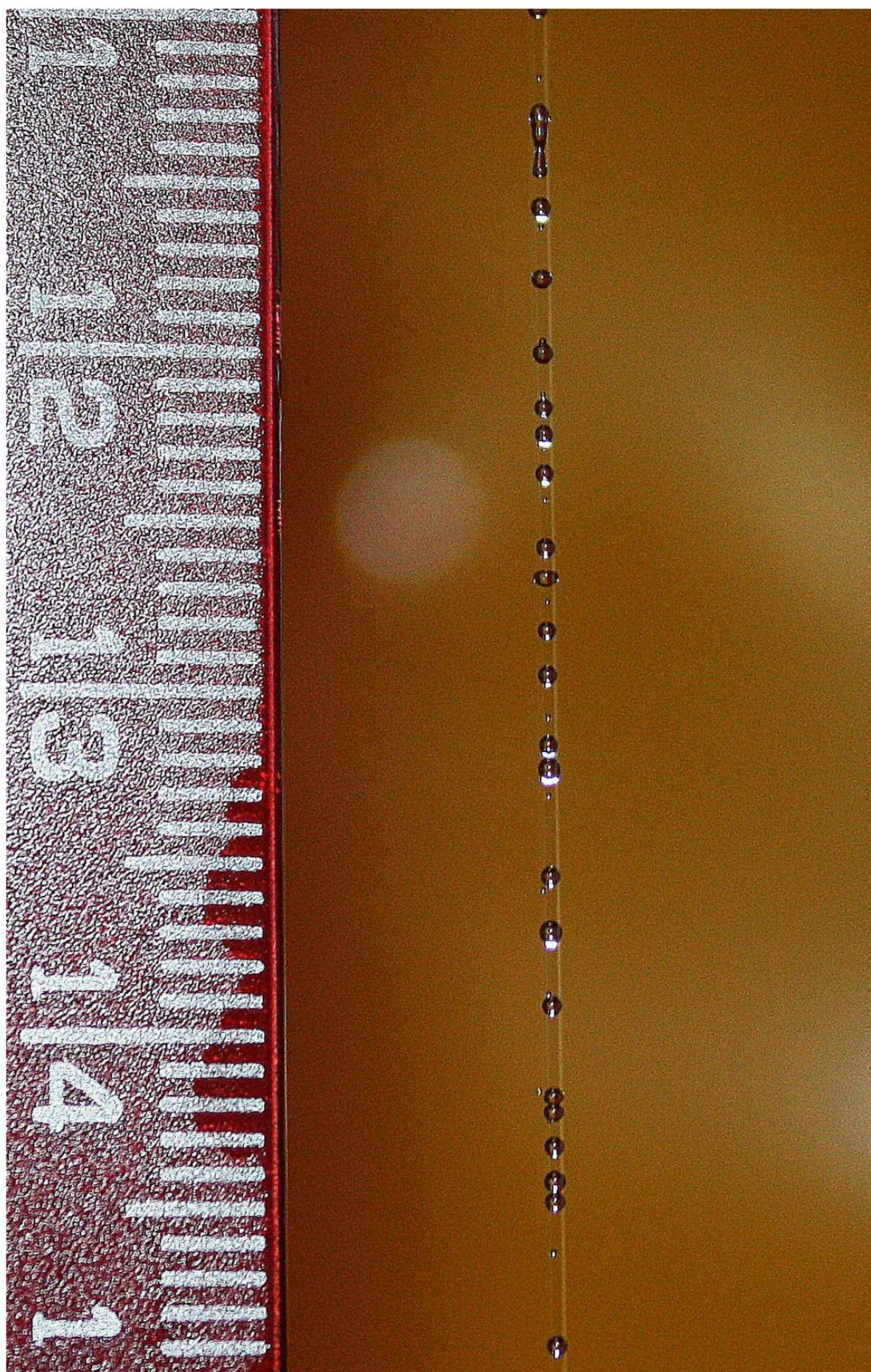
נספח ב': צילומים של סילון נוזלי



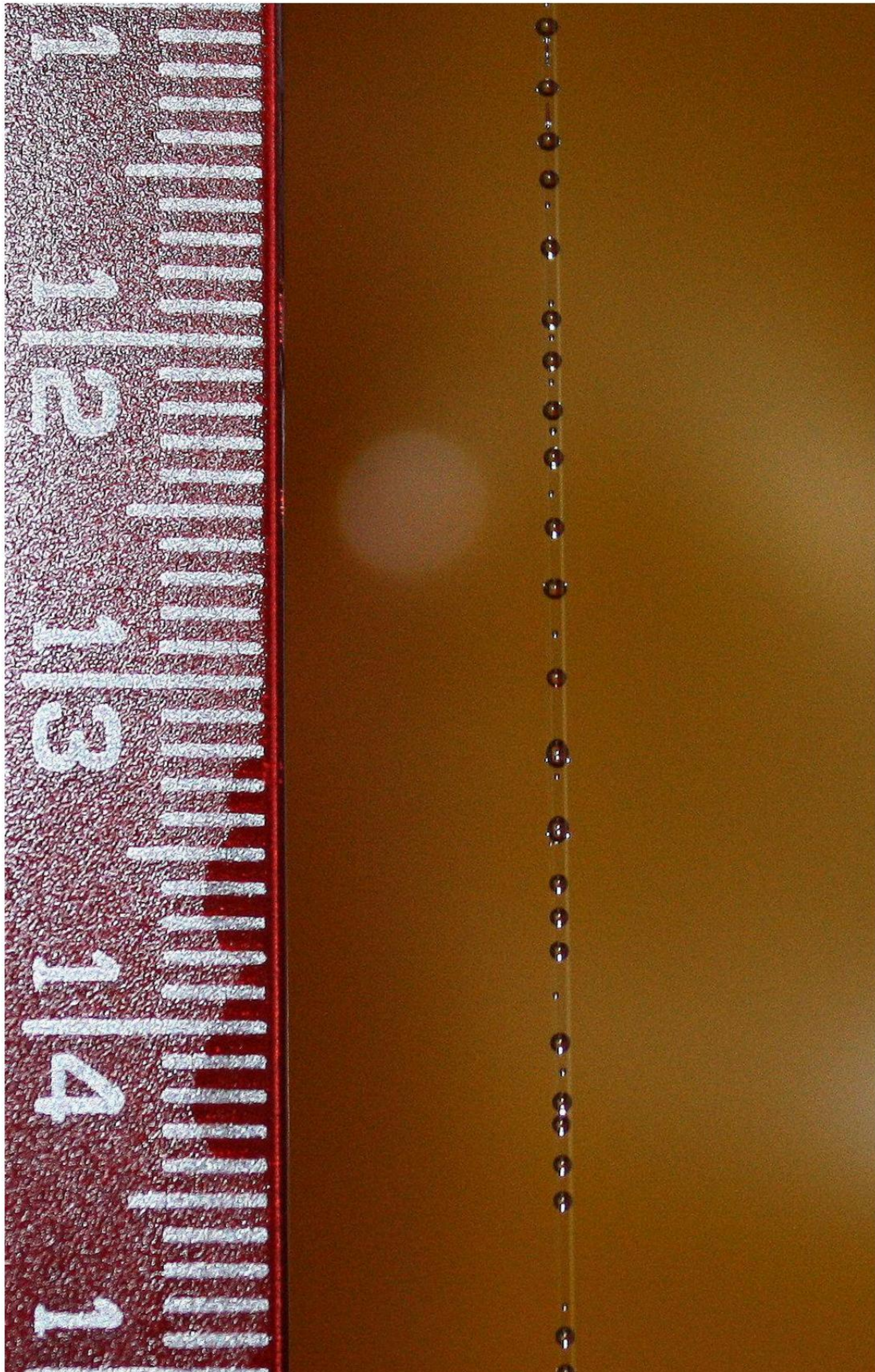
איור B1: טיפות שמן סויה נוצרו ב-T = 80oC, Pdrive = 55.2 kPa



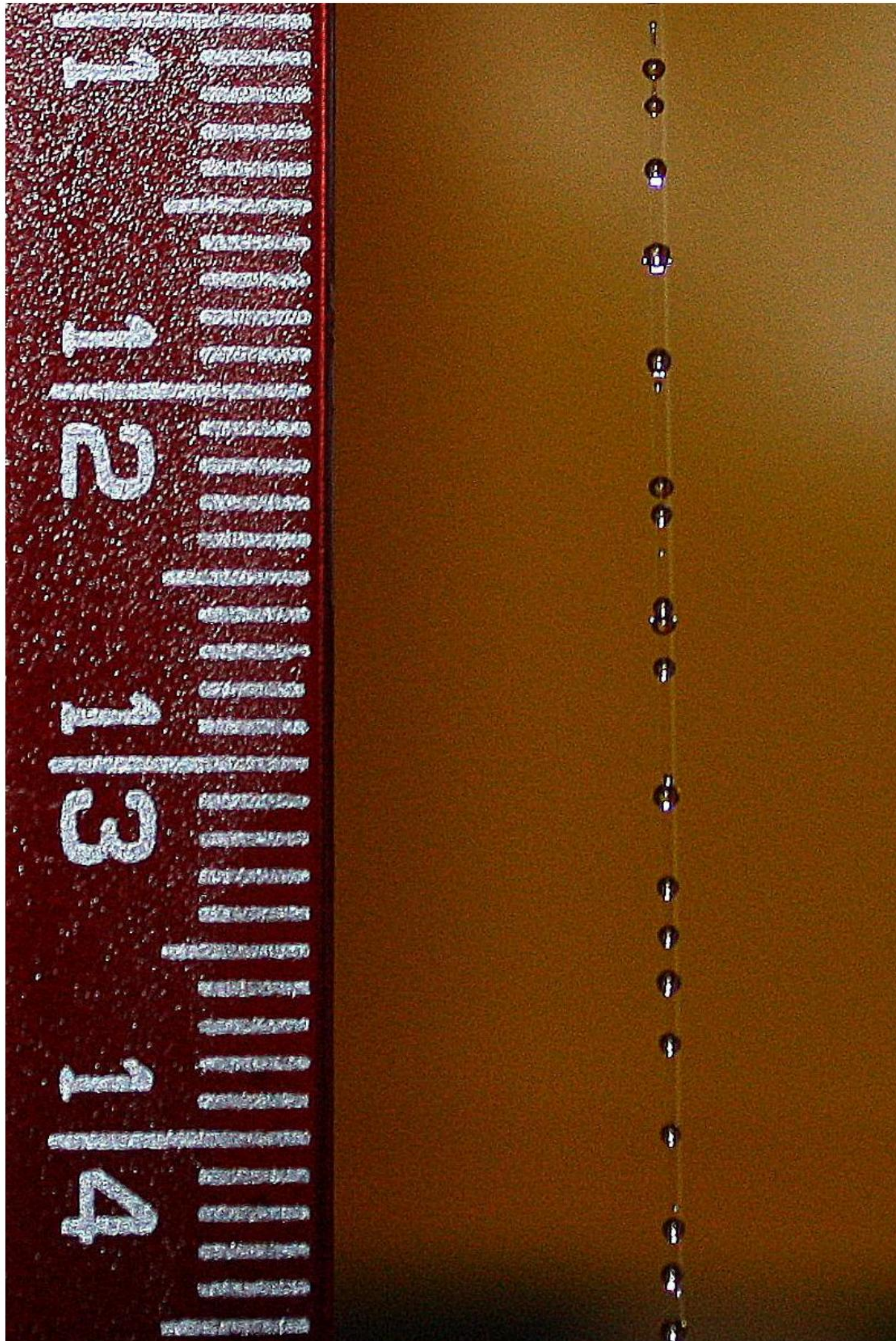
= 80oC, Pdrive = 82.7 kPa T-טיפות שמן סויה נוצרו בB2: איור



איור B3: טיפות שמן סויה נוצרו ב-T = 80oC, Pdrive = 110.3 kPa



איור B4: טיפות שמן סויה נוצרו ב-T = 80oC, Pdrive = 137.9 kPa



איור B5: טיפות שמן סויה נוצרו ב-T = 90oC, Pdrive = 55.2 kPa



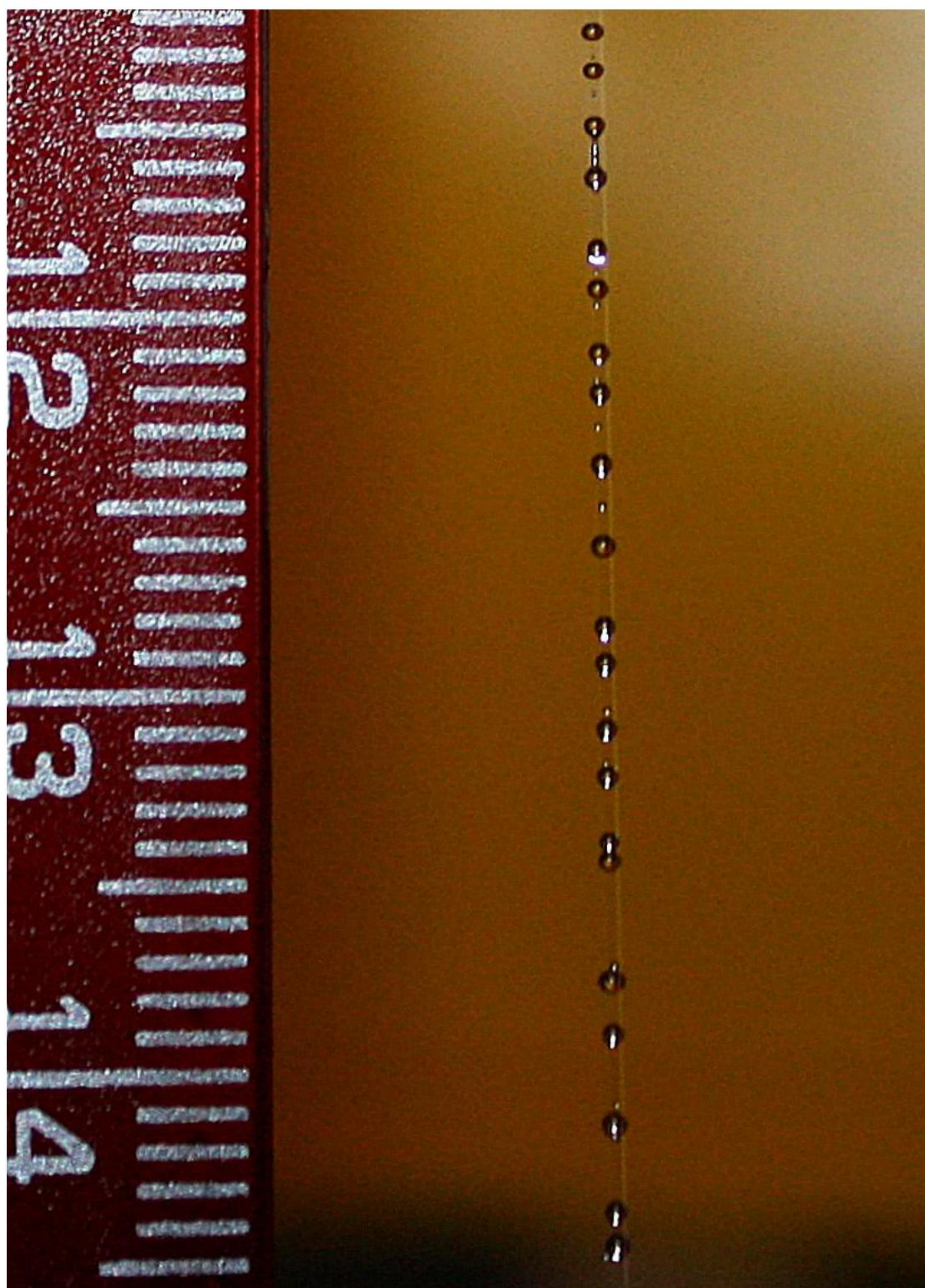
איור :B6טיפות שמן סויה נוצרו ב-T = 90oC, Pdrive = 82.7 kPa



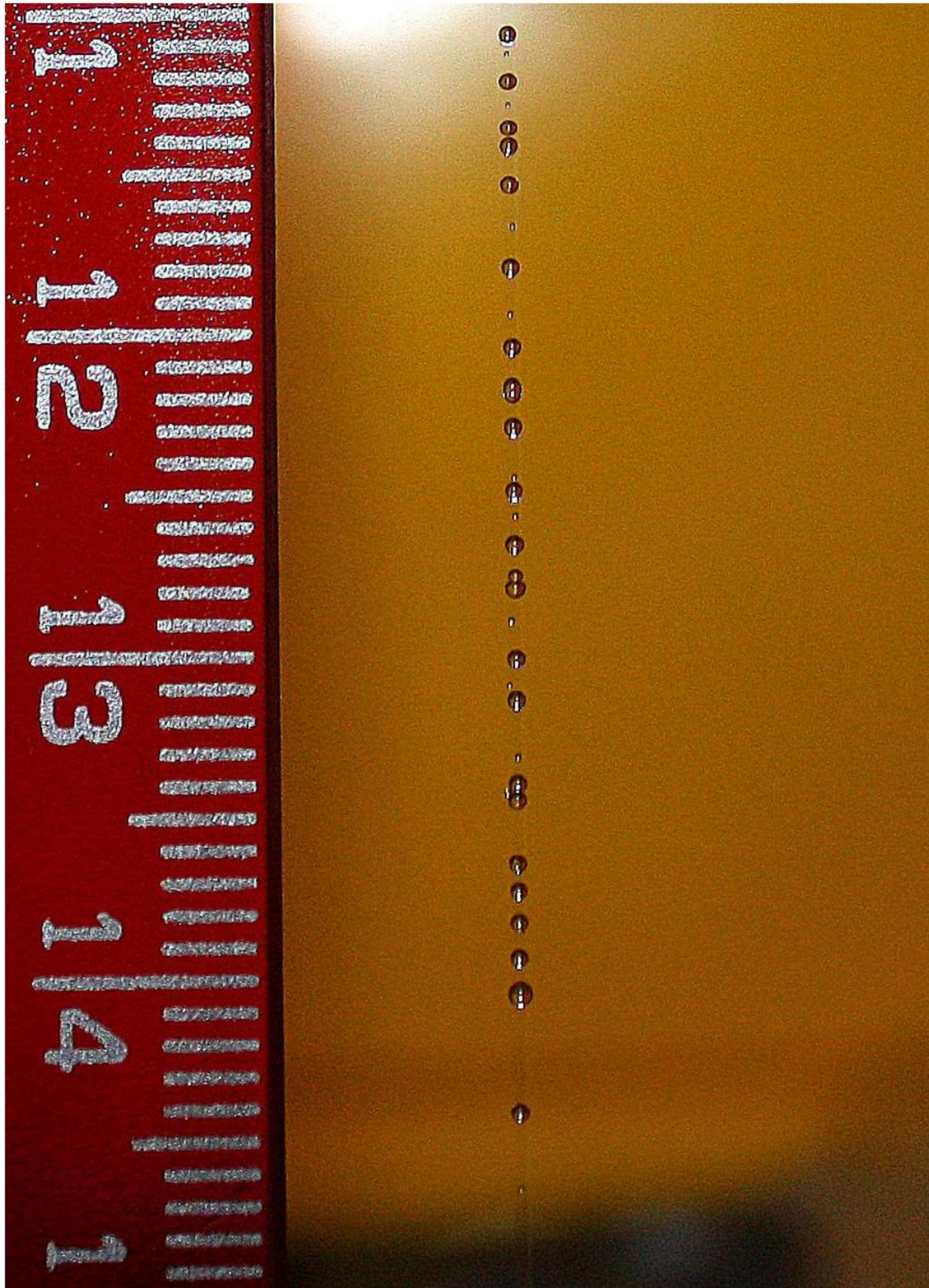
איור B7: טיפות שמן סויה נוצרו ב-$T = 90^oC$, $P_{drive} = 110.3$ kPa



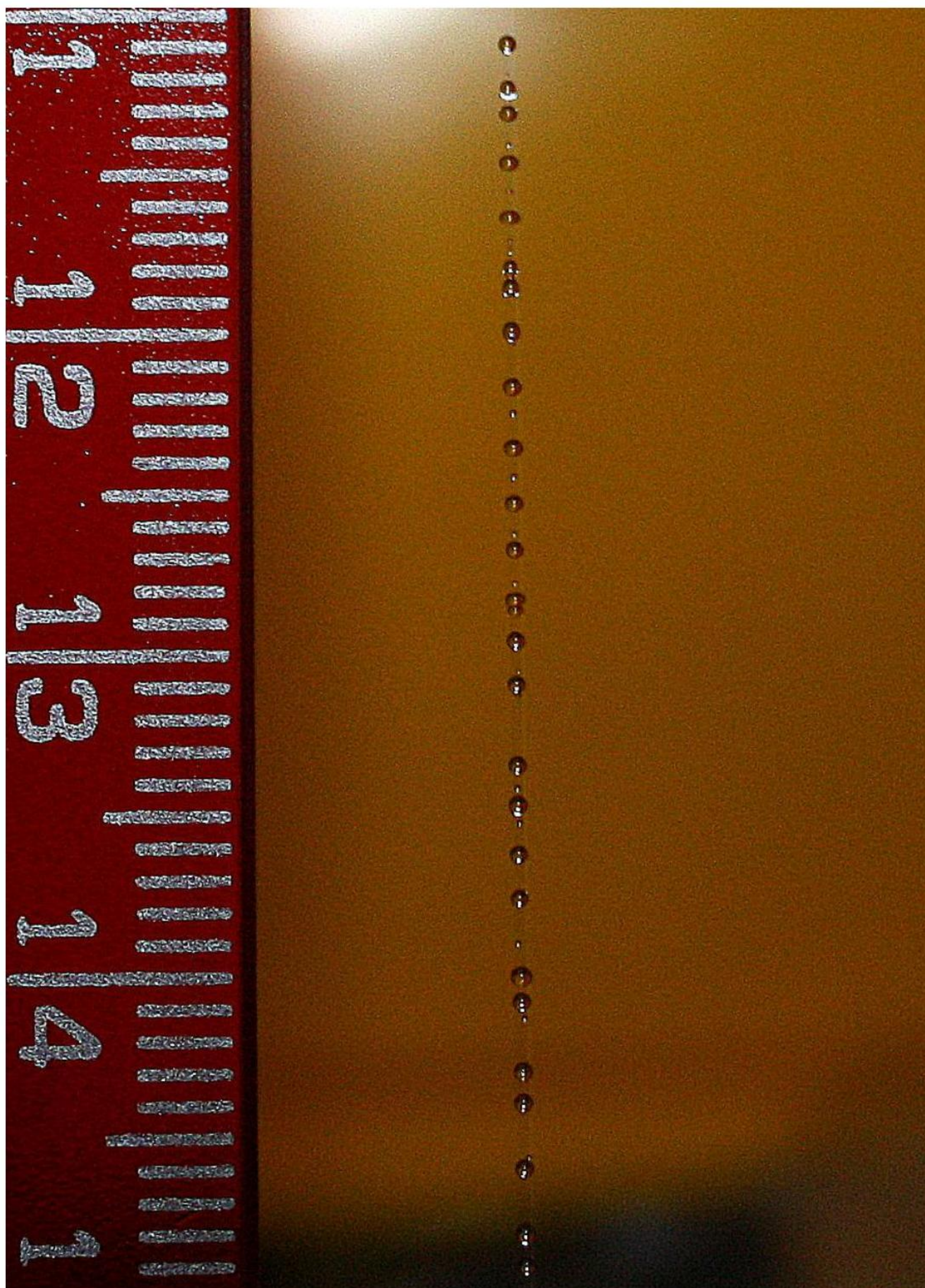
איור B8: טיפות שמן סויה נוצרו ב-T = 90oC, Pdrive = 137.9 kPa



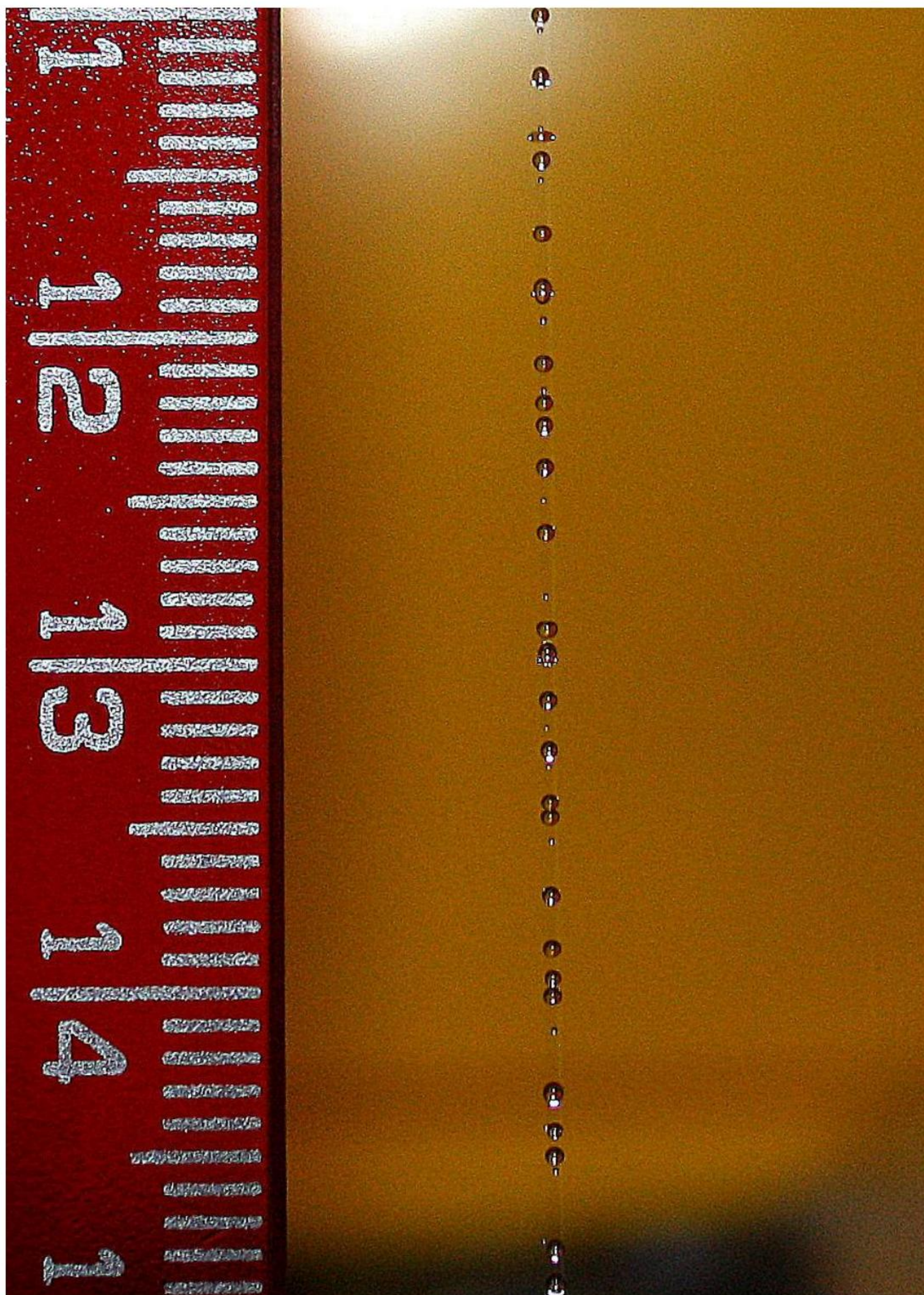
איור B9: טיפות שמן סויה נוצרו ב-T = 100oC, Pdrive = 55.2 kPa



איור B10: טיפות שמן סויה נוצרו ב-T = 100oC, Pdrive = 82.7 kPa



איור B11: טיפות שמן סויה נוצרו ב-T = 100oC, Pdrive = 110.3 kPa



איור B12: טיפות שמן סויה נוצרו ב-T = 100oC, Pdrive = 137.9 kPa

נספח ג': נתוני מודלים

טבלה C1: תנאי הניסויים של Dimiccoli et. אל. [117]

	T (K)	CB0			PA (Pa)	D'A/T(oC) (m2/s)	V (m3 /s)	טיסה (ים)						[illegible]
	319.15	713				[illegible]	1.96E-05	4.83E-03	2.77	0.147	30.43			8.50E-04
	319.15	588				[illegible]	1.96E-05	4.83E-03	2.13	0.109	22.57			7.90E-04
	319.15	719				[illegible]	1.96E-05	4.83E-03	4.12	0.189	39.13			8.50E-04

טבלה C2: חישובים של פרמטרים חשובים למידול הנתונים של Dimiccoli et. אל. [117]

מחדש	אָנוּ	Sc	אה ח	אלפא	ש	kL (m/s)		k((m3/mol)CAi)		18.56 0.33 0.39		ה
3987.02			[illegible]	0.08	431.24	6.96E-03	19.45	5.60			15.11	1.05
5026.72			0.00834	0.08	569.31	9.19E-03	20.31	5.82			1 17.56	1.07
6462.92	2904.90	375.11	0.00834	0.08	687.40	1.11E-02	20.35	5.83	0.27	18.67	17.67	1.04

טבלה ג3: תנאים ומדידות של .Yoon etאל. [133]

	T (K)	HA (Pa.m3/mol) 3567	96200	DA (m2 /s)	CB0 (mol/m3)	NA (mol/m2 .s) T (oC)	VL (m3 /s)	MH 2.37	kpseudo (s- 1)
	303		PA (Pa)	2.36E-09	237	6.95E-03 29.85	2.98E-06	E =	27.3
	303	3609	96200	2.27E-09	477	1.07E-02 29.85	2.90E-06	3.74	70.6
	303	3699	96200	2.08E-09	960	1.62E-02 29.85	2.87E-06	6.21	187
29.85	303	4117	96200	1.3E-09	2963	2.47E-02	2.93E-06	14.93	501
29.85	303	3895	96200	1.72E-09	1947	2.28E-02	2.92E-06	10.84	821
39.85	313	4402	93650	2.61E-09	237	7.08E-03	2.93E-06	2.78	40.7
39.85	313	4443	93650	2.52E-09	475	1.11E-02	2.91E-06	4.5	109
39.85	313	4533	93650	2.33E-09	956	1.74E-02	2.93E-06	7.67	306
39.85	313	4744	93650	1.95E-09	1939	2.44E-02	2.89E-06	13.09	793
39.85	313	4999	93650	1.59E-09	2950	2.78E-02	2.88E-06	18.63	1403
49.85	323	5175	90000	2.77E-09	473	30-ה13.7	2.82E-06	5.17	5802
49.85	323	5167	90000	2.87E-09	236	20-ה41.1	2.79E-06	3.23	152
49.85	323	5218	90,000	2.57E-09	952	1.81E-02	3.00E-06	8.84	432
49.85	323	5423	90,000	2.18E-09	1930	2.55E-02	2.95E-06	14.86	1098
49.85	323	5801	90,000	1.8E-09	2936	2.92E-02	2.96E-06	21.34	1996

טבלה ג4: סיכום פרמטרים מחושבים למידול הנתונים של .Yoon etאל. [133]

T (oC)		m3) NA (mol/m2 .s)	237 (K) 0.0373	(מ/ש)U	2.36	VL (m3)	a (m2 /m3)			[illegible]	kpseudo (s- 1)	MH	ה
29.85			CB0 (mol/	0.0373	t(s)	7.03E-06	1000			1.18E-04	22.64	2.13	2.21
29.85	303	477	0.0107	0.0363	2.42	7.03E-06	1000	10.69	1.14E-04	0.143	68.04	3.67	3.54
29.85	303	960	0.0162	0.0360	2.45	7.03E-06	1000	16.15	1.09E-04	0.184	176.31	6.06	5.74
29.85	303	1947	0.0228	0.0366	2.41	7.03E-06	1000	22.77	9.96E-05	0.205	400.11	9.75	9.28
29.85	303	2963	0.0247	0.0367	2.40	7.03E-06	1000	24.69	8.67E-05	0.211	625.64	12.74	12.21
39.85	313	237	0.0071	0.0367	2.40	7.03E-06	1000	7.08	1.23E-04	0.177	41.97	2.76	2.73
39.85	313	956	0.0174	0.0365	2.40	60-ה30.7	1000	17.35	1.16E-04	0.321	307.20	7.73	4.39
39.85	313	475	0.0111	0.0367	2.42	60-ה30.7	1000	11.09	1.20E-04	0.246	116.88	4.64	7.25
39.85	313	1939	0.0244	0.0362	2.43	7.03E-06	1000	24.38	1.05E-04	0.361	700.18	12.38	11.73
39.85	313	2950	0.0278	0.0361	2.44	7.03E-06	1000	27.76	9.51E-05	0.361	1064.22	16.35	15.61
49.85	323	236	0.0073	0.0350	2.52	7.03E-06	1000	7.31	1.26E-04	0.310	73.17	3.53	3.36
49.85	323	473	0.0114	0.0353	2.49	7.03E-06	1000	11.37	1.24E-04	0.390	184.49	5.65	5.28
49.85	323	1930	0.0255	0.0376	2.38	60-ה30.7	1000	25.51	40-ה32.1	0.530	1022.97	14.44	8.54
49.85	323	952	0.0181	0.0370	2.34	60-ה30.7	1000	18.12	40-ה31.1	0.480	457.40	9.12	13.66
49.85	323	2936	0.0292	0.0371	2.38	7.03E-06	1000	29.22	1.03E-04	0.547	1606.52	19.27	18.39

נספח ד': מידע על זכויות יוצרים

נספח D1: הרשאה בכתב לשכפול איור 1.1

RE: Permission to reproduce material in a PhD thesis
1 message

Permissions Europe/NL <Permissions.Dordrecht@springer.com> 18 December 2012 00:13
To: "shoh005@aucklanduni.ac.nz" <shoh005@aucklanduni.ac.nz>

Dear Sir/Madam,

With reference to your request to reprint material in which Springer Science and Business Media control the copyright, our permission is granted free of charge and at the following conditions:

Springer material
• represents original material which does not carry references to other sources (if material in question refers with a credit to another source, authorization from that source is required as well);
• requires full credit [Springer and the original publisher/journal title, volume, year of publication, page, chapter/article title, name(s) of author(s), figure number(s), original copyright notice] to the publication in which the material was originally published, by adding; with kind permission from Springer Science+Business Media B.V.;
• may not be altered in any manner. Abbreviations, additions, deletions and/or any other alterations shall be made only with prior written authorization of the author and/or Springer Science + Business Media.
• may not be republished in Electronic Open Access.

This permission
a. is non-exclusive.
b. includes use in an electronic form: provided it's password protected, or on intranet or university's repository, including UMI (according to the definition at the Sherpa website: http://www.sherpa.ac.uk/romeo/), or CD-Rom/E-book,
c. is subject to a courtesy information to the author (address is given with the article/chapter).
d. is personal to you and may not be sublicensed, assigned, or transferred by you to any other person without Springer's written permission.
e. is valid only when the conditions noted above are met.

Permission free of charge on this occasion does not prejudice any rights we might have to charge for reproduction of our copyrighted material in the future.

Best regards,

Kind regards,

Nel van der Werf (Ms)
Rights and Permissions/Springer

Van Godewijckstraat 30 | P.O. Box 17
3300 AA Dordrecht | The Netherlands
tel +31 (0) 78 6576 298
fax +31 (0)78 65 76-377

Nel.vanderwerf @springer.com
www.springer.com

Machine Translated by Google

נספח :D2הרשאה בכתב לשכפול איור 2.14

ELSEVIER LICENSE TERMS AND CONDITIONS

Feb 10, 2013

This is a License Agreement between Shin Tien Hoh ("You") and Elsevier ("Elsevier") provided by Copyright Clearance Center ("CCC"). The license consists of your order details, the terms and conditions provided by Elsevier, and the payment terms and conditions.

All payments must be made in full to CCC. For payment instructions, please see information listed at the bottom of this form.

Supplier	Elsevier Limited The Boulevard,Langford Lane Kidlington,Oxford,OX5 1GB,UK
Registered Company Number	1982084
Customer name	Shin Tien Hoh
Customer address	20 Symonds Street Auckland, None 1010
License number	3085500516069
License date	Feb 10, 2013
Licensed content publisher	Elsevier
Licensed content publication	Bioresource Technology
Licensed content title	Production of biodiesel using a continuous gas–liquid reactor
Licensed content author	Sam Behzadi,Mohammed M. Farid
Licensed content date	January 2009
Licensed content volume number	100
Licensed content issue number	2
Number of pages	7
Start Page	683
End Page	689
Type of Use	reuse in a thesis/dissertation
Portion	figures/tables/illustrations
Number of figures/tables/illustrations	1
Format	both print and electronic
Are you the author of this Elsevier article?	No
Will you be translating?	No
Order reference number	None
Title of your thesis/dissertation	Modelling of the Gas-Liquid Transesterification Reaction to Produce Biodiesel
Expected completion date	Mar 2013
Estimated size (number of pages)	180
Elsevier VAT number	GB 494 6272 12

נספח :D3הרשאה בכתב לשכפול איור 3.3

ELSEVIER LICENSE
TERMS AND CONDITIONS

Feb 10, 2013

This is a License Agreement between Shin Tien Hoh ("You") and Elsevier ("Elsevier") provided by Copyright Clearance Center ("CCC"). The license consists of your order details, the terms and conditions provided by Elsevier, and the payment terms and conditions.

All payments must be made in full to CCC. For payment instructions, please see information listed at the bottom of this form.

Supplier	Elsevier Limited The Boulevard,Langford Lane Kidlington,Oxford,OX5 1GB,UK
Registered Company Number	1982084
Customer name	Shin Tien Hoh
Customer address	20 Symonds Street Auckland, None 1010
License number	3045000111975
License date	Dec 09, 2012
Licensed content publisher	Elsevier
Licensed content publication	The Journal of Supercritical Fluids
Licensed content title	Numerical investigations of liquid jet breakup in pressurized carbon dioxide: Conditions of two-phase flow in Supercritical Antisolvent Process
Licensed content author	Arnaud Erriguible,Stéphane Vincent,Pascale Subra-Paternault
Licensed content date	March 2012
Licensed content volume number	63
Licensed content issue number	None
Number of pages	9
Start Page	16
End Page	24
Type of Use	reuse in a thesis/dissertation
Intended publisher of new work	other
Portion	figures/tables/illustrations
Number of figures/tables/illustrations	1
Format	both print and electronic
Are you the author of this Elsevier article?	No
Will you be translating?	No
Order reference number	None
Title of your thesis/dissertation	Modelling of the Gas-Liquid Transesterification Reaction to Produce Biodiesel
Expected completion date	Mar 2013

נספח :D4הרשאה בכתב לשכפול איור 3.4

JOHN WILEY AND SONS LICENSE TERMS AND CONDITIONS

Feb 10, 2013

This is a License Agreement between Shin Tien Hoh ("You") and John Wiley and Sons ("John Wiley and Sons") provided by Copyright Clearance Center ("CCC"). The license consists of your order details, the terms and conditions provided by John Wiley and Sons, and the payment terms and conditions.

All payments must be made in full to CCC. For payment instructions, please see information listed at the bottom of this form.

License Number	3044991399130
License date	Dec 09, 2012
Licensed content publisher	John Wiley and Sons
Licensed content publication	Quarterly Journal of Royal Meteorological Society
Licensed content title	A wind tunnel investigation of the internal circulation and shape of water drops falling at terminal velocity in air
Licensed copyright line	Copyright © 1970 Royal Meteorological Society
Licensed content author	H. R. Pruppacher,K. V. Beard
Licensed content date	Dec 19, 2006
Start page	247
End page	256
Type of use	Dissertation/Thesis
Requestor type	University/Academic
Format	Print and electronic
Portion	Figure/table
Number of figures/tables	1
Original Wiley figure/table number(s)	Figure 7
Will you be translating?	No

נספח :D5הרשאה בכתב לשכפל איורים 3.5-ו6.3

JOHN WILEY AND SONS LICENSE TERMS AND CONDITIONS

Feb 10, 2013

This is a License Agreement between Shin Tien Hoh ("You") and John Wiley and Sons ("John Wiley and Sons") provided by Copyright Clearance Center ("CCC"). The license consists of your order details, the terms and conditions provided by John Wiley and Sons, and the payment terms and conditions.

All payments must be made in full to CCC. For payment instructions, please see information listed at the bottom of this form.

License Number	3044990917218
License date	Dec 09, 2012
Licensed content publisher	John Wiley and Sons
Licensed content publication	AIChE Journal
Licensed content title	Mass transfer and internal circulation in forming drops
Licensed copyright line	Copyright © 1976 American Institute of Chemical Engineers
Licensed content author	Lawrence Burkhart,P. W. Weathers,P. C. Sharer
Licensed content date	Jun 17, 2004
Start page	1090
End page	1096
Type of use	Dissertation/Thesis
Requestor type	University/Academic
Format	Print and electronic
Portion	Figure/table
Number of figures/tables	2
Original Wiley figure/table number(s)	Figure 2 and Figure 3
Will you be translating?	No

נספח :D6הרשאה בכתב לשכפל איורים 3.4-I4.2

JOHN WILEY AND SONS LICENSE
TERMS AND CONDITIONS

Feb 10, 2013

This is a License Agreement between Shin Tien Hoh ("You") and John Wiley and Sons ("John Wiley and Sons") provided by Copyright Clearance Center ("CCC"). The license consists of your order details, the terms and conditions provided by John Wiley and Sons, and the payment terms and conditions.

All payments must be made in full to CCC. For payment instructions, please see information listed at the bottom of this form.

License Number	3046140751952
License date	Dec 11, 2012
Licensed content publisher	John Wiley and Sons
Licensed content publication	Wiley Books
Licensed content title	Chemical Reaction Engineering, 3rd Edition
Book title	Chemical Reaction Engineering, 3rd Edition
Licensed copyright line	Copyright 1999
Licensed content author	Octave Levenspiel (Oregon State Univ.)
Licensed content date	Aug 1, 1998
Type of use	Dissertation/Thesis
Requestor type	University/Academic
Format	Print and electronic
Portion	Figure/table
Number of figures/tables	2
Original Wiley figure/table number(s)	Figure 23.3 and Figure 23.4
Will you be translating?	No

נספח :D7הרשאה בכתב לשכפל איורים 5.4-ו4.4

ELSEVIER LICENSE
TERMS AND CONDITIONS

Feb 10, 2013

This is a License Agreement between Shin Tien Hoh ("You") and Elsevier ("Elsevier") provided by Copyright Clearance Center ("CCC"). The license consists of your order details, the terms and conditions provided by Elsevier, and the payment terms and conditions.

All payments must be made in full to CCC. For payment instructions, please see information listed at the bottom of this form.

Supplier	Elsevier Limited The Boulevard,Langford Lane Kidlington,Oxford,OX5 1GB,UK
Registered Company Number	1982084
Customer name	Shin Tien Hoh
Customer address	20 Symonds Street Auckland, None 1010
License number	3045000308922
License date	Dec 09, 2012
Licensed content publisher	Elsevier
Licensed content publication	Chemical Engineering Science
Licensed content title	Mass transfer to droplets formed by the controlled breakup of a cylindrical jet – physical absorption
Licensed content author	S.T. Hoh,M.M. Farid,J.J.J. Chen
Licensed content date	7 May 2012
Licensed content volume number	73
Licensed content issue number	None
Number of pages	5
Start Page	329
End Page	333
Type of Use	reuse in a thesis/dissertation
Intended publisher of new work	other
Portion	full article
Format	both print and electronic
Are you the author of this Elsevier article?	Yes
Will you be translating?	No
Order reference number	None
Title of your thesis/dissertation	Modelling of the Gas-Liquid Transesterification Reaction to Produce Biodiesel
Expected completion date	Mar 2013